This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

135.6

1906

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

JOHN AMORY LOWELL,

(Class of 1815).

This fund is $20,000, and of its income three quarters shall be spent for books and one quarter be added to the principal.

SCIENCE CENTER LIBRARY

DEPOSITED IN
THE CHEMICAL LABORATORY LIBRARY,
BOYLSTON HALL.
18 Oct 1906

Chem Lab

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

77. JAHRGANG (5. FOLGE. 10. JAHRGANG) 1906. I.
I
JANUAR BIS JUNI.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. E. ABDERHALDEN IN BERLIN. — DR. P. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — DR. I. BLOCH IN STEGLITZ. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. FR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. F. HAHN IN BERLIN. — PROF. J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. J. HELLE IN CHARLOTTENBURG. — DR. F. HÖNIGSBERGER IN BERLIN. — DR. R. LEIMBACH IN KARLSRUHE. — DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. F. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. — DR. A. MEUSSER IN CHARLOTTENBURG. — PROF. C. NEUBERG IN BERLIN. — PROF. DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — DR. B. PRAGER IN BERLIN. — GEH. REG.-RAT. DR. B. PROSKAUER IN CHARLOTTENBURG. — DR. P. RONA IN BERLIN. — DR. ROTH IN BRESLAU. — PROF. W. A. ROTH IN GREIFSWALD. — GEH. REG.-RAT DR. U. SACHSE IN BERLIN. — DR. O. SACKUR IN BRESLAU. — DR. P. SCHMIDT IN CHARLOTTENBURG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. WOY IN BRESLAU. — DR. JAN v. ZAWIDZKI IN RIGA.

REDIGIERT VON

DR. ALBERT HESSE.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1906. I.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1906.

1227-14/2

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	1129
„ 2—	113	„ 15—	1213
„ 3—	169	„ 16—	1309
„ 4—	205	„ 17—	1389
„ 5—	301	„ 18—	1473
„ 6—	425	„ 19—	1517
„ 7—	521	„ 20—	1589
„ 8—	629	„ 21—	1641
„ 9—	725	„ 22—	1685
„ 10—	805	„ 23—	1725
„ 11—	885	„ 24—	1769
„ 12—	985	„ 25—	1813
„ 13—	1073	„ 26—	1861

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

77. JAHRGANG (5. FOLGE. 10. JAHRGANG) 1906. I.

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ.
SEITE 1—1128.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1906.

135.61

Systematisches Register.

I. Apparate.

Quecksilberluftpumpe (Gaede) 1; (Ubbelohde) 171; (v. Czudnochowski) 1809. — Antriebsvorrichtung für Rührer (Hugershoff) 2. — Stativplatte mit Ausschnitten (Hugershoff) 2. — Farbenskale für Fernablesung. Stopfpipette (Rebenstorff) 113. — App. u. Versuchsanordnungen für die Polarisation des Lichtes (Grimsehl) 113. — Quecksilberfilter (Kiesewetter) 118. — Poröse Körper als Durchweg für Gase. Poröser Kontakt (Pryts) 118. — Widerstandsänderungen in elektrischen Lampen (Biedermann) 114. — Gegenstände aus geschmolzenem Quarz (Bredel) 165*. — Schmelzröhrchenhalter u. Saugtrichter (Lenz) 169. — Tiegeldreieck (Kette) 169. — Glühungen im Vakuum mittels elektrischen Ofens. (Haagn) 170. — Bürette für Titration in der Wärme (Göckel) 170. — Aufheben der an Brennern auftretenden Schallwellen (Krüger) 202*. — Mischvorrichtung für Bunsenbrenner (Darwin) 202*. — Universalprojektionsapp. (Arbeit) 205. — Kühler mit Kugelinnenkühlung (Lüdecke) 205. — Rotationsölpumpe (Fischer) 205. 1809. — App. zur mechan. Trennung der Mineralien (Clerici) 301. — Elektr. Verdampfapp. (Bronn) 301. — Kitt für physik. App. (Walter) 301. — Automat. Dampfentwickler mit Überhitzer (Thiele) 302. — Tropfglas (Jwanow) 425. 1473. — Schüttelapp. (Mandl u. Ruis) 425. — Benutzung der Luftabsorption für die Dest. im hohen Vakuum u. Vakuummesser (Wohl u. Lossanitsch) 425. — Widerstandsgefäfs zur Best. des Leitvermögens von Fll. (Magnus) 521. — Dest. im hohen Vakuum (Erdmann) 521; (Wohl) 885. — App. zur fraktion. Dest. unter konstantem Druck (Poni) 521. — Gasentwicklungsapp. (Gregory) 629. — Waschflasche (Griffin & Co.) 629. — Chronograph (Mond u. Wildermann) 630. 1074. App. z. Entluften u. Spindeln von lufthaltigen Fll. (Ulrich) 630. — Wasserstrahlgebläse (Villiers) 630. — Quecksilberlampe (Schott u. Gen.) 722*. — Vakuumröhren (Müller-Uri) 725. — Flache Mefsgeräte (Fischer & Röwer) 725. — Vakuumfilter 725. — Elektr. Ventilrohr (Wehnelt) 725. — Beckmannscher Siedeapp. (Rupp) 726. — Gasometer (Betti) 805. — Luftpumpen (Christ & Co.) 805. — Filtrierkonus (Steinlen) 805. — Sterngebläse; Vorlesungsthermoskop; Hitzdrahtvoltmeter (Emich) 805. — App. zur Teerdest. (Kuhn) 805. — Präzisionswagenbau (Küppers u. Arndt) 806. — HCl-Entwicklungsapp. (Küster u. Abegg) 885. — Waschflaschen (Villiers) 885. — Anwendung von Linsen beim Ablesen des Ausschlages von Wagen (Holloway) 885. — Gaskalorimeter (Boys) 887. — Elektr. Ofen mit Kryptolheizung (Schoop) 887. — Aufbewahrung feiner Thermometer (Aufhäuser) 985. — Tropftrichter (Bryan) 985. — Beschaffung von dest. W. für Fabriklaboratorien (Seligman) 986. — App. für konstantes Niveau (Villiers) 986. — Probenitrierapp. (Escales) 987. — Extraktionsapp. f. Gerbmaterialien (Reed) 987. — Flaschengasometer (Reckleben u. Lockemann) 1050. — Vorrichtung z. Einleiten von Gasen unter Umrühren (Burkheiser u. Christie) 1073. — Verschluss von Titrationsfil. (Mofsler)

1078. — Konstantes Temperaturbad (Given) 1074. — Pulvermischdose (Wolsiffer) 1074. — App. zum Entw. von H_2S etc. (Biltz) 1074. — Vorrichtung zum Bürettenfüllen (French) 1129. — Schutzvorrichtung für die Kauffmannsche Luftpumpe (Eykman) 1129. — Saugvorrichtung für Pipetten zur Abmessung kleinster Flüssigkeitsmengen (Küster) 1129. — Perkolator (Morstatt) 1129. (Eldred) 1309. — Kombinierte Waschflasche u. Pipette (Hogarth) 1130. — Rheostat (Pascalis) 1130. — App. z. Best. d. Radioaktivität v. Thermalquellen (Sieveking) 1131. — Thermoelement für pyrometr. Zwecke mit Kohle als Elektrode (Kokosky) 1201*. — Spritzflasche (Peisker) 1210*. — Magnesiageräte (Arndt) 1213; (Wedekind) 1517. — Undurchlässiger Glashahn (Chattock) 1213. — Heber mit Gummisaugball (Kahlert u. Mayer) 1218. — Elektromotorische Kräfte beim Kontakt zwischen Metallen u. Fll.; Ionograph (Nordmann) 1214. — Extraktionsapp. (Krüger) 1287. 1389. 1769. (Rogers) 1389. — Westphalsche Wage f. feste Substanzen u. Fll. (Williams) 1309. — Pyknometer (Rakusin) 1309. — Verwendungen d. Autoklaven (Cordier) 1309. — App. z. Best. des mechan. Wärmeäquivalents (Rubens) 1310. — Thermoelement (Hoskins) 1385*. Quecksilberregulierwiderstände mit Wasserkühlung (Gross) 1389. — Verwahrung von Titrationsfil. (Resch) 1389. — App. zur Darst. von Ozon (Kausch) 1390. — Glashahn (Ströhlein & Co.) 1473. — Kombinierte Saug- u. Waschflasche (Schuster-Steinebach) 1473. — Lötlampe für Gasolin u. Gas (Bolling) 1474. — Thermostaten (Arndt) 1517. — Temperaturschwankungen im Trockenschrank (Schuyten) 1517. — $CaCl_2$-Rohr für die Verbrennung (Hill) 1518. — Intensivdoppelkühler (Glatzel) 1518. — Meßgeräte (Göckel) 1589. — Filtriertrichter (Müller) 1590. — App. zur Extrakt. v. Fll. (Mameli) 1591; (Bowman) 1686. — Natriumbrenner (Löwe) 1591. — Zurichtung der Korkstopfen für Extrakteure (Stanĕk) 1641. — Elektrodenhalter (Köhler) 1641. — Metallfadenglühlampe (Kužel) 1641. — App. zum Abfüllen fl. u. halbfl. Substanzen (Ganzhorn u. Kling) 1641. Hülse für Maximalthermometer (Grösche) 1641. — App. zur Entw. von Wasserdampf (Beck) 1685. — Temperaturregulator (Villiers) 1685. — Druckregler (Villiers) 1685. — Anwendung lose geschichteter kleinstückiger Leiter für elektr. Heizwiderstände (Bronn) 1725. — Hohe Widerstände u. Selbstinduktionen (Koepsel) 1725. — Herst. äußerster Vakua mittels fl. Luft (Claude u. Lévy) 1725. — Wannerpyrometer (Nernst u. v. Wartenberg) 1726. — App zur Extraktion von saccharininhalt. Fll. (Duyk) 1769. — Kochen unter Leere (Greiner) 1769. — App. zur Messung von Wellenlängen (Rayleigh) 1769. — Geruchverschluß für Gefäßdeckel (Bühler) 1770. — Anodenklemme (Malachowski & Co.) 1861. — Automat. Sicherheitsheber (Steinlen) 1861. — Melassenpyknometer (Schubert) 1861. — Bombe mit Porzellaneinlage (Acree) 1862.

Analytische Apparate: siehe S. XLIII.

Technische Apparate: siehe S. LI.

II. Allgemeine und physikalische Chemie.

Entw. dor unorgan. Welt (Darwin) 2. — Exakte Forschung in der physikal. Chemie (Abel) 522. — Zustand der Materie nahe dem krit. Punkt (Bertrand u. Lecarme) 727. — Kraft, Gewicht, Masse, Stoff, Substanz (Schreber) 727. — Physikal. Chemie (Herz) 806. — Thermodynam. Größen, Gesetze für verd. Lsgg. etc. (Luther) 806. — Scheinbar chemische Fernwrkg. (Liesegang) 1074. — Änderungen des Gesamtgewichts chemisch sich umsetzender Körper (Landolt) 1131. — Konstitut. u. Synthese chem. Verbb. (Skraup) 1131. — Geschichtete Strukturen (Liesegang) 1214. — Chem. Forschung in Amerika (Venable) 1310. — Kristallgestalt (Cottrell) 1310. — Molekularattraktion. Anwendung d. Theorie auf associierte Stoffe (Mills) 1310. — Theorie der Ammonikate (Kurilow) 1390. — Wechselnder Affinitätswert einfacher Bindungen (Werner) 1770.

Elemente u. Periodensystem. Kann ein Element sowohl positive wie negative Ionen bilden? (Le Blanc) 2. — Period. System u. method. Einteilung der Elemente (Zenghelis) 1474. — Fähigkeit d. Elemente, miteinander Verbb. einzugehen (Tammann) 1475.

Polymerie; Allotropie. Umwandlung

amorpher Materie in gestaltete (Stadelmann) 727. — Polymerisation von Fll. (Bogdan) 987.

Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Verborgene Gleichgewichte in d. p-x-Durchschnitten eines binären Systems, die durch das Auftreten fester Stoffe verursacht werden (Smits) 887. — Zustandsgleichung für den orthometr. Zustand (Batschinski) 1074. — Gleichung einer idealen entekt. Kurve in einem tertiären System u. ihre Benutzung zur Berechnung eines event. Umwandlungspunktes zweier Isomeren neben Lsg. (Van Laar) 1215. — Statischer Charakter des Gleichgewichts physik.-chem. Systeme (Gorbow) 1311. — Chem. Affinität (Brönsted) 1591. — Verschiebung v. Gleichgewichten v. uni- u. bivarianten Systemen (Saurel) 1687.

hasenregel; Doppelsalze; Aggregatszustand. Anwendung der Van der Waalsschen Zustandsgleichung für den festen Zustand (Benedicks) 114. — Beziehung zwischen Ionen u. Kernen in staubfreier Luft (Barus) 303. — Unstetigkeit der ersten Derivierten des Druckes nach der Temp. bei der Feststellung der Phasenregel (Schiller) 806. — Spinoidale Kurven u. Faltenkurven (Van Laar) 205. — Zustandsgleichung (Kohnstamm) 303; (Bakker) 1390. — Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen (Mc Bain) 429. — P-x- u. P-T-Linien, wenn 2 Stoffe eine Verb. eingehen, welche in der Flüssigkeits- u. Gasphase dissociiert (Smits) 887. — Zustand gasförmig-fl. (Schtschukarew) 1215; (Schtschukarew u. Tschuprowa) 1216. — Gilt die Phasenregel auch für Kolloide? (Galeotti) 1215. — Dissociation geschmolzener Körper (Kremann) 1476. — Umkehrpunkt für eine Fl., die durch einen porösen Pfropfen streicht, u. seine Anwendung zur Prüfung v. Zustandsgleichungen (Porter) 1518. — Ableitungen d. Phasenregel (Byk) 1519. — Theorie der Mischungen (Van der Waals) 1592. — Mischkristalle in ternären Systemen (Schreinemakers) 1592.

Kryoskopie; Schmelzpunkt. Veränderlichkeit der Schmelztempp. mit dem Druck; Beziehungen zwischen den absol. Schmelztempp. u. den Drucken (Negreann) 116. — F.-Best. im Kapillarrohr (Wegscheider) 178. — Volumenänderungen beim Schmelzen in Diagrammen (Hess) 212. — Beziehung des F. zur Wärmeausdehnung der Metalle (Weber) 313. — Wechselwrkg. fester Stoffe in kryohydrat. Gemischen u. entekt. Legierungen (Flawitzki) 313. 1217. — Theorie der Gefrierpunktserniedrigung (Goebel) 1644.

Ebullioskopie; Siedepunkt. Abhängigkeit des Kp. vom Druck (Giffin) 116.

Atomgewicht; Molekulargewicht; Spezifisches Gewicht; Komplexbildung. Bericht des internat. At.-Gew.-Ausschusses (Clarke, Moissan, Seubert u. Thorpe) 427. — Anwendung d. mikroskop. Mol.-Gew.-Best. auf Lösungsmittel v. hohem Kp. (Barger u. Ewins) 206. 428. — Mol.-Gew.-Best. (Blakman) 427. — Period. Beziehung zwischen den At.-Geww. und dem Brechungsindex (Bishop) 807. — Molekulargröfse einiger Salze in Pyridin (Walden, Centnerszwer) 1687. — Diffusion der Lsgg. u. die Mol.-Geww. (Yégounow) 1862.

Atomvolumen; Molekularvolumen. Kleinste Schichtendicken u. Molekulardurchmesser (Koenigsberger u. Müller) 171. — Best. der Moleküldimensionen (Einstein) 1075.

Löslichkeit; wässerige Lösungen; Hydratbildung. Zustand v. Lsgg. (Dreaper) 8. — Molekulargewicht des Lösungsmittels in binären Gemischen (Drucker) 115. — Gegenseit. Verhalten des aufgel. Stoffes u. des entsprechenden Lösungsmittels (Schiller) 807. — Lösung: Fraktionierte Extraktion (Blackman) 888. — Retrograde Mischung u. Entmischung (v. Zawidzki u. Centnerszwer) 888. — Best. der Gefrierpunkte verd. Lsgg. (Wildermann) 987. — Anziehungskraft v. Kristallen auf gleiche Moleküle (Sonstadt) 1075. — Brechungsexponenten v. kristallisierenden Lsgg. (Miers u. Isaac) 1075. 1478. — Spontane Kristallisation einer übersättigten Lsg. (Hartley) 1076. — Anomales Verhalten v. Löslichkeitskurven, in Bezug auf Hydratbildung in der fl. Lsg. (Van Laar) 1132. — Kristall-, Konstitut.- u. Kolloidalwasser (Rohland) 1311. — Löslichkeitskurven (Trevor) 1688. — Verbindung eines Lösungsmittels mit den Ionen (Morgan u. Kanolt) 1862.

Oberflächenspannung. Oberflächenspannung anorgan. Salzlsgg. (Forch) 303. — Elektrokapillarität als Erklärung der Bewegungen sich auflösender Kristalle auf Hg (Thiel) 1476. — Oberflächenfestigkeit bei Farbstofflsgg. und lichtelektr. Wrkg. bei denselben u. bei Metallsulfiden (Rohde) 1519.

Flüssige Kristalle. Kristallinische Fll. u. fl. Kristalle (Schenck) 303. — Fl. Kristalle (Wallerant) 265. — (Lehmann) 304; (Tammann) 1076. — Scheinbar

lebende weiche Kristalle (Lehmann) 428. — Homöotropie u. Zwillingsbildung bei fließend-weichen Kristallen (Lehmann) 1076. — Gestaltungskraft fließender Kristalle (Lehmann) 1726.

Osmotischer Druck. Diffusion in Gallerten (Meyer) 206. — Best. des osmot. Druckes v. Lsgg. durch Messung ihres Dampfdruckes (Berkeley und Hartley) 888. — Osmot. Druck u. Dampfdruck in konz. Lsg. (Spens) 1132. — Osmot. Druck alkoh. Lsgg. (Barlow) 1519. — Osmose und osmot. Druck (Cohen) 1863; u. Dialyse (Kahlenberg) 1391. 1772.

Viskosität und innere Reibung; Kapillarität. Innere Reibung organ. Lösungs- u. Ionisierungsmittel u. deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen (Walden) 1520. — Viskosität u. Fluidität (Bingham) 1521. — Viskosität v. Flüssigkeitsmischungen (Dunstan) 1592. — Poiseuillesches Gesetz bei zähflüssigen u. festen Körpern (Reiger) 1772.

Feste Lösungen. Feste Lsgg. (Wallerant) 727; (Lecoq de Boisbaudran) 807.

Kolloide. Abscheidung eines Kolloids im elektr. Strome (Schmauss) 115. — Kolloide (Lottermoser) 1311. — Übergang v. kristallinischen zu kolloidalen Körpern (Kurilow) 1312. — Elektr. dargestellte kolloidale Lsgg. (Burton) 1522.

Kritische Zustände. Krit. Tempp. d. Lsgg. (Centnerszwer u. Zoppi) 1133. — Krit. Drucke der Lsgg. (Centnerszwer u. Pakalneet) 1687.

Gase.

Funkenentladung in Gasen (Voege) 178. — Explosive Leuchtgas-Luftgemische (Häuser) 311. — Wert d. Gaskonstante (Nernst) 430. — Das leichteste Gas (Schmidt) 730; (Fischer) 1814. — Absorption d. Gase in Fll. (Winkler) 1594.

Diffusion. Unters. von Gasgleichgewichten bei hohen Temperaturen (Löwenstein) 1134. — Best. des Koeffizienten der inneren Reibung der Gase (Zemplén) 1394. — Osmose von Gasen durch eine kolloidale Membran (Amar) 1477. 1726. — Diffusion von Luft durch Wasser (Mache) 1726.

Gas- u. Dampfdruck. Gasdruckmessung (Hahn, A. u. R.) 1077. — Dampfdruck im Gleichgewicht mit Stoffen, die Feuchtigkeit festhalten (Trouton) 1477. — Beziehung zwischen Dampfdrucken u. Zus. eines binären Gemisches (Lewis) 1864.

Dampfdichte. DD.-Beetst. nach Victor Meyer-Nernst (Löwenstein) 1135.

Elektrochemie.

Aufrechterhaltung des normal. elektr. Erdfeldes (Ebert) 171. — Passivität (Fredenhagen) 171. — Voltaeffekt (Herrmann u. Greinacher) 207. — Die 3 Teile eines Elektrolyseurs (Hostelet) 207. — Herst. v. Blitzröhren (Bose) 304. 890. — Einw. von Wechselströmen auf die Elektroden (Gross) 304. — Übergang von Ionen im elektr. Bogen (Swinton) 305. — Best. der galvan. Polarisation während des Stromschlusses (Thöldte) 428. — Elektrolyt. Unterss. mit Wechselstrom (Löb) 728. — Kohlenelement (Haber u. Bruner) 729. — Konzentrationszellen in $CH_3 \cdot OH$ u. A. (Wilson) 889. — Zurückhaltung einer elektr. Ladung durch Gase (Rudge) 890. — Kathodenpotential u. elektrolyt. Reduktion in schwefelsaurer Lsg. (Tafel) 914. — Batterie für elektrostat. Messungen (Krüger) 1133. — Wrkg. von Wechselstrom auf eine polarisierbare Elektrode (Gundry) 1134. — Elektrochemie (Nernst) 1313. — Ursache der elektromotor. Eigenschaften der Gewebe (Cremer) 1313. — Elektrochem. Berechnungen (Richards) 1393. — Aufspeicherung elektr. Energie in festen Halbleitern (Greinacher) 1393. — Potential der O-Elektrode (Lewis) 1404. — Elektrizitätsträger, die durch fallende Fll. erzeugt werden (Aselmann) 1772. — Elektr. Normale (Jaeger) 1863.

Elektrolytische Dissociation. Dissociation der Elektrolyte (Hensgen) 3. — Elektrolyt. Dissociation unter Berücksichtigung der elektr. Energie (Malmström) 3. — Elektr. Phenomen in symmetr. Konzentrationsketten durch B. einer frisch. Kontaktoberfläche (Chanoz) 172. — Elektrolyt. Dissociation (Kahlenberg) 207. — Beziehung zwischen elektrolyt. Dissociation u. Dielektrizitätskonstante (Baur) 208. — Stufenweise Dissociation zweibas. SS. (Wegscheider) 630. — Theoretisches über die elektrolyt. Dissociation. Einfl. des Lösungsmittels auf die Stabilität der gel. Molekeln (Brillouin) 1134.

Leitfähigkeit. Temp.-Koeffizienten d. Leitfähigkeit in wss. Lsgg. u. Wrkg. der Temp. auf die Dissociation (Jones u. West) 4. — Leitfähigkeit u. Viskosität von Salzlsgg. in Mischungen von Aceton mit $CH_3 \cdot OH$, A. u. W. (Jones u. Bingham) 522. — Innere Reibung u. Ionen-, bezw. Diffusionsgeschwindigkeit (Walden) 729. — Elektr. Leitvermögen u. innere Reibung (Lemcke) 730. — Erhöhung der Leitfähigkeit der Di-

elektrika durch Ra-Strahlen (Becker) 890; fester Dielektra durch Ra-Strahlen (Righi) 1394. — Elektr. Leitfähigkeit von Flammen (Davidson) 890. — Beziehung zwischen molekularen Leitfähigkeiten (Blackman) 1134. — Elektrodentemp. u. Flammenleitung (Marx) 1394. — Leitvermögen v. Flammen von Salzdämpfen für Wechselströme (Wilson u. Gold) 1522. — Beziehungen d. Hydrate zu den Temperaturkoeffizienten d. Leitvermögens von wss. Lsgg. (Jones) 1813.

Ionentheorie. Intensität des terrestr. elektr. Feldes und Ionisation der Luft während totaler Sonnenfinsternis (Le Cadet) 172. — Ionisation d. Atmosphäre bei totaler Sonnenfinsternis (Nordmann) 208. — Messung v. Ionengeschwindigkeiten (Denison u. Steele) 805. — Kathod. Zerstäubungen (Maurin) 806. — Ionenbeweglichkeit der Salzdämpfe (Moreau) 806. — Wiedervereinigung d. Ionen von Salzdämpfen (Moreau) 988. — Proportionalitätsfaktor zwischen den Beweglichkeiten u. den absol. Geschwindigkeiten der Ionen (Bruner) 1134. — Erzeugung von Ionen durch Zusammenstoſs u. Funkenpotentiale in CO_2 u. N_2 (Hurst) 1523. — Wiedervereinigung v. Ionen in Luft etc. (Bragg u. Kleeman) 1523. — Ersatz v. Säureionen (Joseph) 1593. — Ionisation von Gasen durch α-Teilchen des Ra (Bragg) 1813. — Ionengröſse u. physik. Eigenschaften wss. Lsgg. (Bousfield) 1814.

Elektronen. Die auf Ionisierungserscheinungen bezügliche Terminologie (de Hemptinne) 208. — Trägheit der Elektronen (Brillouin) 209. — Konstitut. des Elektrons (Kaufmann) 209. 1077. — Elektr. Schwingungen u. die Konstitut. des Atoms (Rayleigh) 523. 807. — Kinet. Theorie d. Elektrons als Grundlage d. Elektronentheorie d. Strahlungen (Tommasina) 631. — Konstitut. des Atoms (Jeans) 1524. — Elektronen (Lorentz) 1593. — Stabilität bei den Bucherer-Langevin-Elektronen (Ehrenfest) 1814.

Pyro-, thermo- u. photoelektrische Erscheinungen. Beziehungen zwisch. Potentialdifferenz u. Funkenlänge (Hobbs) 209. — Chem. Wrkg. der stillen Entladung (Warburg) 306. — Polarisation in Vakuumröhren (Schmidt) 429.

Magnetische Erscheinungen. Messung magnet. Konstanten (Meslin) 891. — Magnet. Feld u. kranzförmige Lichtströme (Trowbridge) 1216. — Magnet. Altern des Eisens u. Molekulartheorie des Magnetismus (Mazzotto) 1593.

Dielektrizitätskonstante. App. zur Best. von Dielektrizitätskonstanten nichtleitender Fll. (Veley) 480.

Photochemie.

Geschwindigkeit d. Röntgenstrahlen (Marx) 5. — Sehr weiche Röntgenstrahlen (Seitz) 5. — Potentialdifferenz, durch welche Kathodenstrahlen erzeugt werden (Malassez) 173. — Natur des latenten Lichtbildes (Eder) 210. — Wrkg. eines magnet. Feldes auf Kanalstrahlen (Pellat) 211. — Lichtnormale (Violle) 306. — Energie der Kathodenstrahlen (Wien) 480. — Moser-Strahlen (Piltschikow) 631. — Mikroskop. Einrichtung f. ultraviolettes Licht u. Unterss. organ. Gewebe damit (Köhler) 730. — Solarisation in Bromsilberschichten (Weisz) 807. — Gröſse u. Temperatur des negativen Lichtbogenkraters (Reich) 809. — Kanalstrahlen (Thomson) 891; (Gehrcke) 1136. — Dauer der Entladung in Röntgenröhren (Broca) 891. — Wrkg. des Metalls bei der elektrischen Entladung durch X- u. Sekundärstrahlen u. Rolle des Metalls bei der Umwandlung der X- in Sekundärstrahlen (Hurmuzescu) 988. — Dauer der Aussendung von X-Strahlen u. die eines Funkens (Brunhes) 989. — Ionisation durch Röntgen- u. Kathodenstrahlen (Herweg) 1076. — Theorie der alkal. Entw. u. Affinitäten reduzierender Stoffe (Sheppard) 1077. 1477. — Potentialmessungen im Quecksilberlichtbogen (Pollak) 1078. — Von Kanalstrahlen erzeugte Sekundärstrahlung u. Reflexion d. Kanalstrahlen (Füchtbauer) 1078. — Photogr. Studie über die Dauer der Entladung in einer Crookesschen Röhre (Broca u. Turchini) 1078. — Galvan. Elemente hervorgerufen durch Licht (Wildermann) 1394. 1478. — Zusammenhang zwischen Translation u. Strahlungsintensität posit. Atomionen (Stark) 1642. — siehe auch: Photographie S. LVII.

Radioaktivität. Radioaktivität von schweizerischen Mineralquellen (Gockel) 5; von Mineralien (Sjögren) 1135; von Quellen in Hessen (Schmidt u. Kurz) 1394; der Schlamme u. Mineralquellen in Latium (Feliciani) 638; der Thermalschlamme der Bäder von Lucca (Magri) 1314; der Quellen von Fuggi bei Anticoli (Nasini und Levi) 1642. — Atom, welches ein Elektrion mit ungeheurer radioakt. Energie enthält (Kelvin) 211. — Definition der Radioaktivität (Schaum und Soddy) 806. — Absorption der α-

Strahlen (Mc Clung) 523. — Wrkg. hoher Tempp. auf die Zerfallsgeschwindigkeit des akt. Nd. des Ra (Bronson) 523. — α-Strahlen des Ra (Rutherford) 524. 1216; (Becquerel) 989. 1394. 1814; (Bragg) 1216. — α- und γ-Strahlen (Wigger) 632. — Radioaktive Umwandlung (Gruner) 632. — Strahlung gewöhnl. Stoffe (Campbell) 809. — Durch Röntgenstrahlen in Metallen erzeugte Wärme u. die Umwandlung der Atome (Bumstead) 811. — Spontane Ionisierung der Luft u. anderer Gase (Geitel) 1080. 1772. — Radioakt. Forschung (Meyer) 1135. — Wrkg. hoher Tempp. auf Ra-Emanation (Makower) 1136. — Radioakt. Bestandteile der Wiesbadener Thermalquellen (Henrich) 1814. — siehe auch: Ra, Th, Radiothorium, Polonium, Helium, Uran, Wasser, Wasserstoffsuperoxyd, geol. Chemie etc.

Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Phosphoreszenz (Debierne) 1216. — Lumineszenz organ. Verbb. (Borissow) 1315. — Durch Radiotellur hervorgerufene Fluoreszenz v. Glas, Glimmer u. Quarz (Greinacher) 1395. — Mechanismus des positiven Lichtes (Villard) 1478.

Refraktion und Reflexion. Drehung der Polarisationsebene u. der Absorptionsrichtung bei fl. Kristallen (Lehmann) 307. — Best. der Doppelbrechung fester u. fl. Kristalle (Lehmann) 307.

Rotation; Polarisation. Molekulargröfse u. Drehungsvermögen (Walden) 1079; in Lsgg. (Patterson) 307. — Ellipt. Polarisation durch gemischte Fll. (Chaudier) 811. — Polarisation in sekund. Röntgenstrahlung (Barkla) 1137. — Drehungsvermögen optisch-akt. Körper (Walden) 1316. — Grundlage der opt. Übereinanderlagerung (Rosanoff) 1648. — Opt. Drehung (Winther) 1648.

Spektrum. Emissionsspektrum des Auerstrumpfes u. -brenners (Rubens) 6. 309. — Refraktometrie (Löwe) 115. — Spektroskopische Beobachtungen bei totaler Sonnenfinsternis (Salet) 212. — Totale Sonnenfinsternis 308. — Spektrum des oszillierenden Funkens (Hemsalech) 309. — Faraday- und Kerr-Effekt im ultraroten Spektrum (Ingersoll) 430. — Veränderungen der Emissionsspektra elektr. Lampen mit der Temp. (Vaillant) 634. — Emissionsvermögen des Auerstrumpfes (Lummer u. Pringsheim) 731. — Temp. des Auerstrumpfes (Rubens) 1137; (Lummer u. Pringsheim) 1138. — Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in N u. H (Stark u. Hermann) 812. — Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen u. Spektra der posit. Atomionen (Stark) 891. — Theorie der Spektren (Fredholm) 1137. — Spektrum des elekt. Hochspannungslichtbogens in Luft (Walter) 1395. — Cooper-Hewittsche Lampe als monochromat. Lichtquelle (Fabry u. Buisson) 1478. — Bandenspektrum (Stark) 1864.

n-Strahlen. n-Strahlen (Mascart) 633. — Photograph. Verss. über die Wrkg. der n-Strahlen auf einen oszillierenden Funken (Gutton) 633.

Photometrie. Starklichtphotometrie (Krüfs) 989. — Messung der Gesamtmenge von X-Strahlen, die in einer gegebenen Zeit ausgesandt werden (Gaiffe) 1079.

Thermochemie.

Bunsenflamme (Allner) 309. — Wärmeisolation u. die beim Ofenbau verwendeten Materialien (Hutten und Beard) 311. — Best. der Wärmeleitfähigkeit von Fe, Stahl, Cu, Ag, Pb, Sn, Zn, Messing, Neusilber (Glage) 431. — Messung des linearen Ausdehnungskoeffizienten (Bahrdt) 634. — Zustandsgleichungen u. Thermodynamik (Byk) 1138. — Thermochemie (Van't Hoff) 1395. — Best. hoher Tempp. mittels chem. Gleichgeww. u. der Wärmesätze (v. Wartenberg) 1727.

Verbrennung, Oxydation u. Explosion. Mechan. Wärmeäquivalent der Verbrennung und Konstruktion eines rationellen Verbrennungsmotors (Cantor) 6. — Malerei (Ostwald) 212. — Explosionen (Noble) 311. — Explosionsdruck bei Explosivstoffen (Petavel) 312. — Explosionen von Leuchtgas und Luft (Hopkinson) 1814.

Spezifische Wärme. Energie u. spez. Wärme nahe der kritisch. Temp. (Reinganum) 431. — Beziehungen zwischen den spezif. Wärmen eines Gases und seiner Konstitution (Blackman) 1479.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs-, Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Abhängigkeit der Gefrierdepression v. der Schmelzwärme (Drucker) 212. — Neutralisationswärme starker SS. und Basen (Wörmann) 312. — Elimination von thermometr. Nachwrkg. in der Kalorimetrie (Jaeger u. v. Steinwehr) 812.

Katalyse.

Ähnlichkeit zwischen Katalyse u. Enzym-

wrkg. (Neilson) 989. — Katalyse und elektromotor. Kräfte (Bringhenti) 1773.
Organische Katalysatoren. Chem. Natur der Enzyme u. ihre Wirksamkeit (Marino u. Sericano) 6. — Enzymwrkg. und heterogene Katalyse (Henri) 7. — Katalyse durch Fermente (Senter) 892; (Euler) 1138. — Einfluſs amphoterer Elektrolyte auf amylolyt. Einw. (Ford u. Gutrie) 314. 990. — s. auch: Pflanzenchemie, S. XXX u. Tierchemie, S. XXXII.

Vorlesungsversuche.

Demonstration des Faradayschen Gesetzes (Ullrich) 116. — Entstehung von N_2O_3 (Kössa) 213. — Ätzen mit HF (Knight) 314. — Leidenfrostsche Tropfen auf Al (Rebenstorff) 634. — Zündmittel für P unter einer Glocke (Rebenstorff) 634. — Demonstration der Osmose (Thiel) 1318. — Vorlesungsverss. mit elektrolyt. Ca (Ohmann) 1395.

III. Anorganische Chemie.

Anorgan. Chemie (Hofmann) 813.

Metalloide.

Sauerstoff.

Ozon (Luther) 117; (Jahn) 892. — Wert des Verhältnisses der beiden spezif. Wärmen für ein Gemisch zweier Gase, insbes. für ozonhalt. O (Richarz) 1138. — Umwandlung des O in Ozon u. N-Oxydation (Fischer u. Braehmer) 1217. — Verdampfungswärme des fl. O u. fl. N (Alt) 1396. — B. von Ozon bei der Elektrolyse v. Alkalifluoriden (Prideaux) 1524. — Absorptionsspektrum des Ozons (Ladenburg u. Lehmann) 1727. — Umwandlung des O in Ozon (Arnold) 1727.

Wasserstoffsuperoxyd.

As-haltiges H_2O_2 (Ten Bosch) 8. — B. von H_2O_2 etc. mittels der Tesla-Entladung (Findlay) 990.

Wasser.

Spez. Wärme des überhitzten Wasserdampfes (Knoblauch) 7; (Holborn u. Henning) 314. — Formeln f. d. Sättigungsdruck des Wasserdampfes über W., Eis u. verd. H_2SO_4 (Scheel) 174. — Mol. Leitvermögen von W. (Blackman) 432. — Schmelzwärme des Eises (Leduc) 432. — D. des Eises (Leduc) 635.

Luft.

Verflüssigung der Luft (Pictet) 8; durch Ausdehnung unter äuſserer Arbeitsleistung (Claude) 174. — Teilweise wiederholte Verflüssigung der Luft zur vollständ. Trennung v. O u. N (Claude) 175. — Chem. u. geolog. Geschichte der Atmosphäre (Stevenson) 813. — Dielektr. Festigkeit von Luft (Russell) 813. — Koeffizient der inneren Reibung der Luft (Chella) 1318. — Best. der D. der Luft (Junge) 1396. — Absorbieren v. Gasen u. Dämpfen mittels Holzkohle (Dewar) 1636*.

Schwefel.

Beständigkeit des monoklinen prismat. S (Brauns) 8. — Schwefelblumen u. sublimierter S (Domergue) 8. — Kathod. Verh. v. S, Se u. Te (Müller u. Nowakowski) 213. — Elektr. Leitvermögen verd. H_2SO_4 (Whetham) 315. 1597. — Elektrolyt. B. der Hyposulfite (Levi u. Voghera) 315. 1597. 1773. — Caros Sulfomonopersäure (Price) 316. 990. — System: S—Cl (Aten) 524. — Amorpher S u. Unterkühlung des geschmolz. S (Smith u. Holmes) 635. — Einw. v. KCN auf Na-Tetra- u. -Dithionat (Gutmann) 893. — Zustandsänderungen des fl. S (Hoffmann u. Rothe) 1219. — Reduktion der H_2SO_4 etc. (Phipson) 1396. — Hydrate d. Na-Thiosulfats (Young u. Burke) 1596.

Selen.

Elektr. Leitfähigkeit des Se (Coste) 8. — Herst. kolloidaler Lsgg. v. Se u. S durch elektr. Verstäubung (Müller u. Nowakowski) 9. — Fluoride des Se u. Te (Prideaux) 175. — Topische Achsen u. Parameter der Alkalisulfate u. -selenate (Tutton) 214. — Einfluſs der Belichtung auf die thermoelektr. Kraft des Se (Weidert) 316. — Einw. von Glucose auf selenige S. (Oechsner de Coninck u. Chauvenet) 317. — Photoelektr. Effekt beim Se (Carpini) 635. — Lichtempfindlichkeit des Se (Hesehus) 731. 1080. —

Allotrope Formen des Se. Verh. gegen Licht u. Temp. (Marc) 990. 1318. — Se, das durch organ. reduzierende Mittel entwickelt wird (Oechsner de Coninck u. Chauvenet) 991. — Selenigsäureanhydrid (Oechsner de Coninck) 1219. — Wrkg. organ. reduzierender Mittel auf selenige S. (Oechsner de Coninck u. Chauvenet) 1220. — Nitrosylselensäure (Lenher u. Mathews) 1774.

Tellur.

At.-Gew. des Te (Gutbier) 635.

Radiotellur.

Strahlung des Radiotellurs (Kučera u. Mašek) 1815.

Halogene.

Halogensauerstoffverbb. (Bray) 894. — Halogenwasserstoffsäuren als leitende Lösungsmittel (Steele, Mc Intosh u. Archibald) 1597.

Chlor.

D. des Chlors (Treadwell u. Christie) 117. 317. — Glimmentladung in Cl, Br u. J (Matthies) 118. — System: Überchlorsäure u. W. (Van Wyk) 118. — Eigenschaftsänderungen der Elemente, bes. des Cl (Fabinyi) 636. — Vereinigung von Cl u. H (Burgess u. Chapman) 813; (Dixon) 1139. — Chlordioxyd (Bray) 895. — Entfernung von As aus HCl (Ling u. Rendle) 897. — Rkk. des ClO_2 u. der chlorigen S. (Bray) 1140. — Darst. reiner Chlorsäure u. Verwendung zur Best. des Sn in Bronzen u. Messing (Bernard) 1220. — Rk. zwischen ClO_2 u. Jodion (Bray) 1396.

Brom.

Bromfluorid (Prideaux) 175. — Bromige S. (Richards) 636.

Jod.

Jodsäure (Groschuff) 9. — Einw. v. Acetylen auf J_2O_5 (Jaubert) 317. — Gleichgewichte $6H^{\cdot} + 5J' + JO_3' \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$ u. $6H^{\cdot} + 5Br' + BrO_3' \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$ (Sammet) 432. — Darst. von HJ-Lsgg. (Bodroux) 732. — Elektrochem. Äquivalent des J (Gallo) 1397. — Jod- u. Ferri-Ferro-Potential (Maitland) 1479.

Fluor.

Durch F-, Cl- u. Br-Ion bewirkte anomale, anodische Polarisation (Müller u. Scheller) 175. — Bromfluorid (Lebeau) 317. 1220. Fluorrkk. u. -verbb. (Prideaux) 1524.

Stickstoff.

Dissociation der HNO_3 (Bogdan) 11. — Darst. v. N aus Luft (Hulett) 120. — Rk. des Dioxyammoniaks (Angeli u. Angelico) 121. — D. des NO; At.-Gew. des N (Guye u. Davila) 176. — Oxydation von NH_3 mittels Alkalipersulfat (Kempf) 179. — Elektrolyt. Oxydation des NH_3 (Müller u. Spitzer) 214. — At.-Gew. von N (Scott) 318; (Guye) 1084. 1645. — Einw. v. HNO_3 auf Hydrazin (Francke) 318. — Stassches System u. das At.-Gew. des N (Hinrichs) 525. — Gewinnung von Nitriten u. Nitraten durch elektrolyt. Oxydat. des NH_3 bei Ggw. v. $Cu(OH)_2$ (Traube u. Bilts) 636. — Sulfosäuren des $NH_2 \cdot OH$ (Raschig) 732. — Oxydationen in Ggw. v. Feuchtigkeit (Smith) 813. 1479. — Einw. stiller elektr. Entladung auf NH_3 u. O_2 (Pohl) 814. — Entfernung v. HNO_3 aus konz. HNO_3 u. H_2SO_4 (Silberrad u. Smart) 1141. — Einw. v. Stickstoffperoxyd auf NH_3- u. NH_4-Salze (Besson u. Rosset) 1319. — Hydroxylamin-α,β- u. β,β-disulfonate (Haga) 1397. — Fl. Stickstoff (Erdmann) 1688. — Verteilungssatz (Herz u. Lewy) 1728. — Kristallform des N_4S_4 (Artini) 1774. — Isotherme Dest. von N u. O u. von Argon u. O (Inglis) 1815. — Oxydation von NH_3 zu N-O-Verbb. (Schmidt u. Böcker) 1864.

Argon.

Verh. von Argon u. He (Cooke) 897. — V. von Argon u. He in den Gasteiner Thermalquellen (Ewers) 1320.

Helium.

Verh. von He in einem Pt-Ir-Gefäfs bei hohen Tempp. (Dorn) 1645.

Phosphor.

Darst. v. Phosphordijodid (Doughty) 122. — Einw. von NH_3 auf PBr_3 u. PJ_3 (Hugot) 318. — Phosphorsulfide (Giran) 992. — P u. Schwefelphosphorverbb. (Siemens) 1480. — Pyrophosphorsäureverbb. (Cavalier) 1525. — Elektr. Leitfähigkeit bewirkender Bestandteil der Phosphorluft (Schenck, Mihr u. Banthien) 1774. — Einw. v. H_2O_2 auf P (Weyl) 1864.

Arsen.

Lsg. u. Pseudo-Lsg. (Linder u. Picton)

432. 814. — Arsenpentafluorid (Ruff u. Graf) 637. — Rk. zwischen As_2O_3 u. J in saurer Lsg. (Roebuck) 897.

Antimon.

Modifikationen des Sb (Stock u. Siebert) 11. — Explosives Sb (Cohen) 11. — Sulfat des Sb, sowie dessen Doppelsalze mit Alkalisulfaten (Metzl) 526. — Gemische von Sb u. Te u. von Sb u. Se. Kryoskop. Konstante des Sb (Pélabon) 638. — Sb-Sulfid u. Sb (Chrétien u. Guinchant) 1398.

Kohlenstoff.

Haften von h. Holzkohlenpulver an kalten Körpern (Tammann) 819. — Dampfspannungen der 3 Modifikationen des C (Smits) 433. — Thermochem. Verhältnisse von C, H u. O (Thomlinson) 638. — Reduktion des FeO u. die 3 Kohlenstoffarten (Schenck) 1320. — Kohlensäure siehe Organische Chemie, S. XVIII.

Bor.

Calciumbromborate (Ouvrard) 819.

Silicium.

Darst. von Kieselsäuregel (Jordis) 122. — Adsorption von Wasserdampf u. Salzen durch Quarz (Briggs) 215. — α- u. β-Kieselsäure in Lsg. (Mylius u. Groschuff) 639.

Wasserstoff.

Wrkg. des H auf die Entladung v. Elektrizität aus h. Pt (Richardson) 898. — Vereinigung von H u. O in Berührung mit h. Oberflächen (Bone u. Wheeler) 898. — Anodische Auflsg. von H u. seine Passivität (Sackur) 1220. — Diffusion von H_2 durch h. Pt (Winkelmann) 1525.

Metalle.

Therm. Änderung des Elastizitätsmoduls (Wassmuth) 13. — Metallstrahlen (Streintz) 13. — Best. der Dicke und opt. Konstanten durchsichtiger Metallschichten (Beer) 177. — Elektrochem. Äquivalent bei der Elektrizitätsleitung der Metalle (Reinganum) 177. — Fällung u. Lsg. v. Metallsulfiden (Bruni u. Padoa) 215. — Elektr. Messungen an Metallen (Fawsitt) 899. — Sieden u. Dest. des Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, Wolfram u. U (Moissan) 992. — System Schwefel, schwefelsaure Salze (Brückner) 1142. — Beziehung d. F. zum Ausdehnungskoeffizienten der starren Elemente (Wiebe) 1320. — Mitreißen 2-wertiger Basen beim Ausfällen von $Al(OH)_3$ u. $Cr(OH)_3$ (Strömholm) 1221. — Bas. Salze zweiwertiger Metalloxyde (Strömholm) 1223. — Elektr. Leitvermögen v. Metalloxyden (Horton) 1525. — Dichroismus, Doppelbrechung u. Leitvermögen dünner metall. Schichten (Maurin) 1689.

Kalium.

Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen (Kurnakow und Shemtschushny) 526. (Ruff) 1728. — Flüchtigkeit u. Dissociation d. Alkalicarbonate (Lebeau) 528. — Best. der D. l. Salze durch Verdrängung in ihrer Mutterlauge; Fall der Alkalihaloide (Buchanan) 640. — Mischkristalle von Alkalinitraten (Wallerant) 732. — Einw. v. HCl auf $KClO_3$ (Kolb) 814; u. Best. v. Chlorat (Ditz) 814. — Eine innerhalb zweier Temperaturintervalle beständige kristallinische Modifikation (Wallerant) 900. — Elektrolyse der Alkalichloride mit Wechselstrom (Coppadoro) 998. — Poly- und Isomorphismus der Alkalinitrate (Wallerant) 1081. — Spezif. Wärme u. latente Schmelzwärme des K und Na (Bernini) 1081. — Mischkristalle von K_2SO_4 und K_2CrO_4 (Stibing) 1081. — Metallammoniumverbb. (Ruff u. Geisel) 1143. — Borate der Alkalimetalle und des Ammoniums (Atterberg) 1222. — Schlagwrkgg. bei Elementen, insbes. bei Leichtmetallen (Ohmann) 1320. — Leitfähigkeit geschm. Salze (Arndt) 1816.

Natrium.

Dilute Färbung der Alkali- u. Erdalkalihalogenide (Wöhler u. Kasarnowski) 13. — Na-Hydrosulfit (Binz u. Sondag) 15. — Einw. v. $AgNO_3$ auf Dinatriumorthophosphat (Lang u. Kaufmann) 531. — D.D. v. Soda- u. Ätznatronlsgg. (Wegscheider) 998. — Fluoreszenz des Na-Dampfes bei Erregung mit monochromat. Lichte (Wood) 899. — Kolloidales NaCl (Paal) 1865.

Ammonium.

Schwefel- und selensaures Ammoniummagnesium u. -zink (Tutton) 216. — Na- u. K-Ammonium (Joannis) 319.

Thallium.

Bezieh. zwischen Tl u. Al (Fortini) 216.

— Thalliumoxyde (Rabe) 1321. — Halogenverbb. des Tl (Thomas) 1480.

Cäsium.

Cäsiumchromate (Fraprie) 1597.

Rubidium.

Sulfide des Rb u. Cs (Biltz u. Wilke-Dörfurt) 1399.

Lithium.

Gleichgewichte in d. System: $(NH_4)_2SO_4$, Li_2SO_4 u. W. (Schreinemakers u. Cocheret) 217. — Lithiumjodmerkurate (Duboin) 326. — Gewinnung v. metall. Li (Ruff u. Johannsen) 1144.

Calcium.

Zus. des Chlorkalks (Tiesenholt) 320. — Phosphate des Ca (Cameron u. Seidell) 528; (Cameron u. Bell) 529. — Elektrolyt. Ca (Doermer) 733; (Tucker und Whitney) 900. — Ca- u. Sr-Jodmerkurate (Duboin) 903. 1223. — Bildungswärmen v. Ca-Verbb. (Guntz u. Bassett jr.) 1401. — Techn. Darst. des Ca-Hydrürs (Jaubert) 1481. — Erdalkali u. dessen Peroxyde (v. Foregger u. Philipp) 1598. — Aufbewahrung v. Kalkwasser (Willson) 1599. — Löslichkeit v. Gips in $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. (Bell u. Taber) 1689; in $MgSO_4$-Lsgg. (Cameron u. Bell) 1776. — Löslichkeit von wl. Ca- u. Ba-Salze (Foote u. Menge) 1817.

Barium.

BaO u. Hydrate (Bauer) 122. — Darst. v. Ba (Guntz) 320. — Halogenverbb. des Ba- u. Sr-Borats (Ouvrard) 733. — Ba-, Sr- u. Pb-Pyrophosphat (Pahl) 1144. — Ba-Jodmerkurate (Duboin) 1526.

Strontium.

Zers. eines Gemisches v. Alkali- u. Erdalkalicarbonaten durch Hitze u. Vakuum (Lebeau) 217. — Strontium (Guntz u. Roederer) 994.

Magnesium.

Darst. v. Mg-Perborat (Dtsch. Gold- u. Silberscheide-Anst. vorm. Roefsler) 417*.

Aluminium.

Existenz d. Doppelsalze $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 8H_2O$ u. $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$ (Marino) 15. — Silicoaluminiumverbb. (Vigouroux) 321. — Aluminium carbonicum (Gawalowski) 640. — Physik. Eigenschaften der Tone (Lucas) 734. — Überbelastung durch Dehnung u. Erholung v. Al, Cu und Al-Bronze (Morley und Tomlinson) 1144. — Anormale Schmelzpunktsänderungen (Rohland) 1401.

Beryllium.

Überführung von BeO in einem auch für Säure wl., bezw. unl. Zustand (Van Oordt) 108*. — Hydrate des Be-Sulfats (Levi-Malvano) 321. 1223.

Cer.

At.-Gew.-Best. seltener Erden (Brill) 123. — Seltene Erden (Wyroubow u. Verneuil) 321; (Esposito) 1223; (Urbain) 1481. — Verbb. der seltenen Metalle der Cergruppe u. ihre Sulfate (Matignon) 901.

Lanthan.

Lanthanspektrum (Wolff) 324.

Samarium.

Sa-Sulfate (Matignon) 325. — Verbindungstypus der seltenen Metalle (Matignon u. Cazes) 434. — Sulfate der seltenen Metalle (Matignon) 734.

Terbium.

Spektroskop. Unters. von Tb-Präparaten (Eberhard) 1689. — At.-Gew. u. Funkenspektrum des Terbiums (Urbain) 1728.

Neodym.

Absorptionsspektra v. Neodym- u. Praseodymchlorid (Rech) 734. — Bogenspektren v. Neodym u. Praseodym (Bertram) 1321.

Gadolinium.

Wrkg. des Ca bei Entw. der Phosphoreszenz seltener Erden (Crookes) 1401.

Europium.

Phosphoreszenzspektra, die die Existenz neuer Elemente anzeigen (Crookes) 217. — Kathod. Phosphoreszenz d. Europiums (Urbain) 641.

Dysprosium, Ionium, Incognitum u. Victorium.

Dysprosium (Urbain) 1599.

Victorium u. ultraviolette Phosphoreszenz des Gd (Urbain) 325. — Phosphoreszenzspektren der selt. Erden u. Ionium, Incognitum u. Victorium (Marc) 1645.

Chrom.

Cr-Verbb. mit 5-wertigem Cr (Weinland u. Fridrich) 16. — Grenzzustände gel. Cr-Salze (Colson) 217. — Überchromsäureanhydridtriamin (Riesenfeld) 434. — Cr-Salze (Werner u. Huber) 814. — Zwei isomere Chromchloridsulfate (Weinland, Krebs) 901. — Konstitut. der Cr-Sulfate (Colson) 994. — Alkalichromate (Schreinemakers) 1224. — Rb-Chromate (Schreinemakers u. Filippo) 1821. — Konstitut. der Chromsäure (Manchot) 1645. — B. von elektrolyt. Cr-Metall (Dony) 1729. — Koordinationsisomerie u. Polymerie bei Cr-Salzen (Pfeiffer) 1729.

Eisen.

Einw. von $SiCl_4$ auf Fe (Vigouroux) 128. — Oxydat. organ. Substanzen durch $FeSO_4$ in Ggw. v. Organanassügen (Battelli und Stern) 124. — Fällung der Ferroionen in wss. Ferrocyankaliumlsg. (Haber) 124. — Salze v. Roussin (Bellucci u. Venditori) 218. — Rosten des Fe (Divers) 218; (Moody) 1526. 1690. — Oxydation u. Reduktion bei der Elektrolyse v. Fe-Salzlsgg. (Karaoglanow) 435. — B. v. $FeH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, bzw. $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ (Komar) 529. — Anod. Angriff des Fe durch vagabundierende Ströme u. Passivität des Fe (Haber u. Goldschmidt) 641. — Wendepunkt des Peltiereffektes bei Fe-Cu (Lecher) 642. — Metallnitrosoverbb. u. NO (Zimmermann) 643. — Magnetoopt. Eigenschaften der kolloidalen Lagg. v. $Fe(OH)_3$ (Cotton und Mouton) 815. — Selenalaune des Fe (Roncagliolo) 901. — Nitrososchwefeleisenverbb. u. ihr Verhalten zu Nitroprussiden (Rosenberg) 1081. — Thomsoneffekt in Fe, Cu, Ag u. Konstantan (Lecher) 1401. — Magnet. Verhalten v. Eisenpulver verschiedener D. (Trenkle) 1402.

Zink.

Anodisches Verhalten v. Zn u. Mn (Müller) 17. — Darst. v. Zn-Perborat (Deutsche Gold- u. Silberscheide-Anst. vorm. Roefsler) 417*. — Löslichkeit v. $Zn(OH)_2$ in Alkalien (Moir) 436. — Phosphoreszenz von ZnS (Jorissen u. Ringer) 644. — Darst. von ZnS (de Stucklé) 799*. — Selbstentzündung v. Zinkstaub (Speier) 1145. — Verh. v. ZnO bei höh. Tempp. (Doeltz) 1866.

Thorium.

Absorption der Th-Emanation (Klaus) 177. — Trennung der radioakt. Bestandteile in Th-Verbb. (Schlundt u. Moore) 218. — Th-Silicid (Hönigschmid) 530.

Radiothorium. Neues Element mit den radioakt. Eigenschaften des Th (Blanc) 1600. 1776.

Mangan.

Redukt. der Oxyde. Darst. von $SiMn_2$ durch Al (Vigouroux) 16. — Löslichkeit von $KMnO_4$ in W. (Voerman) 124. — Magnet. Verbb. aus unmagnet. Elementen (Wedekind) 124. — Einw. v. HCl auf $KMnO_4$ in Ggw. anorgan. Salze (Brown) 219. 530. — Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle (Hollmann) 436. — Mischkristalle von $MnSO_4$ u. $ZnSO_4$ (Sahmen) 437. — Redukt. der Manganoxyde durch Bor u. Darst. des Manganborids MnB (Binet du Jassonneix) 995. — Mg-Permanganat als Oxydationsmittel (Michael u. Garner) 1402. — Magnetisierbarkeit der Manganisalze (Weber) 1526. — Kristallograph. Vergleichung der Alkali- u. Ammoniumperchlorate u. -permanganate (Barker) 1526.

Kobalt.

Co u. Ni (Copaux) 125. — Magnetisierung und magnet. Längenänderung in ferromagnet. Metallen u. Legierungen (Honda u. Shimizu) 220. — Gemischte, Äthylendiamin u. NH_3 enthaltende Triamminkobaltsalze (Werner u. Grün) 437. — Fischers Salz u. seine Zers. durch Hitze (Réy) 1224. — 3-wert. Co u. Ni (Benedict) 1322. — Einw. von $SiCl_4$ auf Co (Vigouroux) 1322.

Nickel.

Zus. der Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator (Zedner) 17. — Salzbildendes Oxyd des Ni (Baubigny) 325. 644. — Höheres Oxyd des Ni (Bellucci u. Clavari) 1145. — Silicide des Ni (Guertler u. Tammann) 1482.

Uran.

Radioaktivität u. Zus. von U-Verbb. (Mc Coy) 437. — Radioaktivität der Uranyldoppelsalze (Marckwald) 644.

Radium, Aktinium, Emanium etc.

At.-Gew. von Ra u. period. System (Jones) 18. — Zerfall von Radium A, B u. C (Schmidt) 220. — Aktinium (Debierne) 326. — Die von den sekundären β- u. γ-Strahlen des Ra hervorgebrachte Ioni-

sation (Kučera) 438. — Explosionsgefahr bei Ra (Precht) 644. — Darst. wirksamer Ra-Präparate (Lieber) 728*. — Spektrum des Ra (Huggins, W. u. Lady) 902. — Fluoreszenswrkg. der durch Ra erzeugten Sekundärstrahlen (Siegl) 902. — Ra in Schweden (Landin) 1145. — Darst. von Ra aus Kolm. Destillationsprodd. von bituminösen Alaunschiefern (Sjögren) 1186. — Temperaturgradient der Erde bei Annahme radioakt. u. chem. Prozesse (Koenigsberger) 1646. — Photographische Aufnahmen von Ra-Körnchen im eigenen Licht (Walter) 1527. — Veränderung der Geschwindigkeit eines α-Partikels beim Durchgang durch Materie (Rutherford) 1527. — Absorption der γ-Strahlen der radioakt. Stoffe (Eve) 1527. — Elektrochem. Verh. der radioakt. Elemente (Lucas) 1817. — Verteilung des Ra in der Erdkruste; innere Wärme der Erde (Strutt) 1866. — Siehe auch Radioaktivität, S. V.

Indium.

Flüchtigkeit des Indiumoxyds (Thiel) 530.

Blei.

Größe der kleinsten opt. u. elektromotorisch wirksamen Schicht v. PbO_2 (Koenigsberger u. Müller) 171. — PbO_2 als Anode bei der elektrolyt. Oxydat. des $CrSO_4$ zu Chromsäure (Müller u. Soller) 177. — Konstitution von Plumbaten (Bellucci u. Parravano) 220. — Verh. eines Gemenges von PbS u. $CaSO_4$ beim Erhitzen (Doeltz) 326. — Blei u. Schwefel (Friedrich u. Leroux) 1086.

Quecksilber.

Modifikation des Kalomels (Meyer) 18. — Trabanten d. Quecksilberlinien (Gehrcke und v. Baeyer) 220. — Oberflächenspannung des festen Hg (Petrowa) 326. — Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Äthylacetat und Aceton (Aten) 438. — Zerlegung der Spektrallinien von Hg, Cd, Na, Zn, Tl u. H (Janicki) 644. — Flammenspektrum des Hg (de Watteville) 903. — Doppelsalze von $HgCl_2$ mit Alkalichloriden (Foote u. Levy) 1402.

Silber.

B. von HNO_3 aus Ammoniumsulfat mittels Silberperoxyd (Kempf) 179. — Pleochroitische Ag-Kristalle u. Färbung mit Metallen (Ambronn) 220. — Zwei Formen des $AgNO_3$ (Rây u. Gañguli) 327. — Ag-Dioxyd u. -Peroxynitrat (Watson) 327. — Beim Erhitzen von $AgNO_3$ entstehende Prodd. (Divers) 328. — Reduktion von AgCl u. $CuCl_2$ durch Ca (Hackspill) 438. — Lamellare Doppelbrechung (Friedel) 439. — Bromsaures Ag (Viola) 530. — Darst. eines festen, wasserl., Silberchromat in kolloidal. Form enthaltenden Präparats (Chem. Fabrik von Heyden) 617*. — Mol.-Gew. des Ag-Dampfes (v. Wartenberg) 815. — Elektrochem. Äquivalent des Ag (Van Dijk) 995. — Ag_2O u. Ag-Suboxyd (Lewis) 1403. — Gleichgewichte in AgCl-Legg. (Wells) 1690. — Darst. von Ag bezw. Au in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten (Kalle & Co.) 1808*. — Kolloidale Salze: B. von Hydrosolen durch Ionenrkk. (Lottermoser) 1867.

Kupfer.

Dest. des Cu (Moissan) 125. — Techn. Cuprosilicium (Lebeau) 129. — Pyridin- u. chinolinhaltige Cu-Salze (Pfeiffer u. Pimmer) 180. — Metallische Substitution (Vandevelde u. Wasteels) 221. — Cuprosilicid (Vigouroux) 439. — Elektrolyt. Darst. von $CuSO_4$ (Kroupa) 439. — Cu-Silicid; B. des in HF l. Si (Lebeau) 531. — Einw. von H_2SO_4 auf Cu (Sluiter) 903. — Einfl. kleiner Mengen v. Grundstoffen im Cu auf seine Rkk. mit HNO_3 (Stansbie) 904. — Zers. einer wss. $CuSO_4$-Lsg. durch Al-Legierungen (Pécheux) 1224. — Einw. der Xanthinleukomaine auf Cu (Slomnesco) 1482. — Kupfernitrid (Gunts u. Bassett jr.) 1600. — Absorptionsspektra komplexer Cu-Verbb. im Violett u. Ultraviolett (Byk) 1646.

Wismut.

Phasengleichgewichte im System: Bi u. S (Aten) 19. — At.-Gew. des Bi (Gutbier) 126. — Darst. von Bi_2O_3 in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen (Kalle & Co.) 513*. — Peroxyde des Bi (Gutbier u. Bünz) 532. 904. — Salze und Komplexsalze d. Bi (Rosenheim u. Vogelsang) 905. — Best. des absol. At.-Gew. des Bi (Hinrichs) 1083.

Polonium.

Abnahme d. Radioaktivität d. Poloniums mit der Zeit (Curie) 905. — β-Polonium (Giesel) 996. 1324. — Von Polonium u. Radiotellur ausgesandte Strahlungen (Ewers) 1084. — Zeitkonstante d. Poloniums (Curie) 1225; (Meyer u. v. Schweidler) 1527.

Kadmium.

Verbrennung des Cd (Manchot) 1324.

Zinn.

Reihe isomorpher Salze (Bellucci u. Parravano) 222. — Elektrolyt. Darst. von schwammigem Sn (Tommasi) 645. 1084. — Hydrolyse des $SnCl_2$ (Biron) 735. — Dissociation der Chlorostannate (Biron) 736. — Verteilung des $SnCl_2$ zwischen zwei Metallchloriden (Biron) 736.

Molybdän.

Silicomolybdate (Copaux) 583. — Elektrolyt. Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lsg. (Chilesotti) 1084. — Elektromotor. Verhalten der Mo-Lsg. bei verschiedenen Reduktionsstufen (Chilesotti) 1145. — Kathod. Potential während d. Reduktion v. salzsauren Molybdänsäurelsgg. (Chilesotti) 1225. — Verhalten d. Phosphormolybdänsäure zum Ä. (Verda) 1528. — Reine Ferromolybdäne (Vigouroux) 1528. 1647.

Titan.

Darst. von $TiCl_4$ u. $SnCl_4$ (Renz) 645. — Autoxydation d. dreiwert. Ti (Manchot u. Richter) 816. — Oxydation d. 3-wert. Ti (Manchot u. Richter) 816. — Elektrolyt. Reduktion organ. Verbb. in saurer Lsg. (Farbwerke) 1198*. — Dest. des Ti u. Temperatur d. Sonne (Moissan) 1405.

Vanadium.

Vanadinsesquisulfate (Staehler u. Wirthwein) 180. — Elektrolyt. Darst. u. Eigenschaften der Vanado- u. Vanadinsalze (Rutter) 1324.

Gold.

Fällung von metall. Gold (Jameson) 126. — F. des Au; Ausdehnung von Gasen bei hohen Temperaturen (Jaquerod u. Perrot) 181. — Dest. von Au, Au-Cu- u. Au-Sn-Legierungen; Darst. v. Cassius' Purpur (Moissan) 328. — Essigsaure Golddoppelsalze; Aurylhydroxydbarium (Weigand) 996.

Platin.

Passivität d. Metalle (Müller) 19. — Zers. des $(NH_4)_2SO_4$ durch H_2SO_4 in d. Hitze bei Ggw. v. Pt (Delépine) 126. 534. — Auflsg. des Pt durch H_2SO_4 (Delépine) 328. 534. — Sublimation des Pt (Gunts u. Bassett, jun.) 440. — F. des Pt und Pd (Nernst u. v. Wartenberg) 1146. — Konstit. d. Pt-Basen (Jörgensen) 1226. — Einw. v. H_2SO_4 auf Pt- u. Ir-Salze in Ggw. v. $(NH_4)_2SO_4$ (Delépine) 1324. — Mit Magnus' grünem Salze isomere rote Verb. (Jörgensen u. Sörensen) 1325.

Palladium.

Oxydation des Pd (Wöhler) 126. — Palladium (Gutbier u. Krell) 181. — Oxyde d. Pd (Wöhler u. König) 534. — Derivv. des Palladosammins (Gutbier u. Krell) 1085. — Doppelsalze d. Palladichlorids mit cykl. Nitrilen (Möhlau) 1146. — Kolloidale Natur der schwarzen mittels CO erhaltener Pd-Lsg. (Donau) 1227. — Verbb. der Palladohalogenide mit aliphat. Basen (Gutbier u. Krell) 1647.

Iridium.

Kaliumiridochloronitrit (Quennessen) 440.

Osmium.

Sieden des Os, Ru, Pt, Pd, Ir und Rh (Moissan) 645. — Nitrolobromoosmonate (Werner u. Dinklage) 816.

Ruthenium.

Einfluß elektromagnet. Felder auf die Funkenspektren v. Ru, Rh u. Pd (Purvis) 440.

Legierungen.

Entmischung der Legierungen (Bock) 19. — Legierungen von Cu u. Zn (Sackur, Maus u. Siemens) 20; von Al und Sb (Tammann) 128; von Zn u. Sb (Shemtschushny) 586; von Th u. Al (Hönigschmid) 737; v. Au u. Zn (Vogel) 1148; von Au u. Cd (Vogel) 1149; von Zn u. Ag (Petrenko) 1227; von Ni und Sb (Lossew) 1405; von Sb u. Sn (Gallagher) 1690. — Cd-Legierungen des Pb-halt. Zn (Novak) 127. — Gleichgewichtsdiagramm der Fe-C-Verbb. (Charpy) 222. — Legierungen des Mg mit Sn u. Pb (Kurnakow u. Stepanow) 329; des Tl mit Cu u. Al (Doerinckel) 535; des Na mit Al, Mg u. Zn (Mathewson) 535; des Mg mit Cd, Zn, Bi u. Sb (Grube) 1406. — Herst. einer Cu-Legierung nach Maßgabe der At.-Geww. der zu legierenden Metalle (Jacobsen) 624*. — Schmiedbare magnet. Bronzen (Heusler) 817. — Heuslersche ferromagnet. Legierungen unmagnet. Metalle (Haupt) 906. — Gleich-

gewicht zwischen Silberamalgamen u. einer Lsg. von Ag- u. Hg-Nitrat (Reinders) 996. — Kupfer u. Arsen (Friedrich) 1086. — Blei u. Arsen (Friedrich) 1147. — Heuslers magnet. Legierungen von Mn, Al u. Cu (Gray) 1147. — Spektren der Legierungen (de Kowalski u. Huber) 1867.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Sabatiersche Rkk. (Mecklenburg) 129. — Metallfermente in der organ. Chemie (Sabatier) 829. — Chem. Struktur, physik. Eigenschaften u. Theorie der Farbe (Hartley) 441. — Phys.-chem. Seiten der Elektrochemie (Löb) 441. — Elektr. Leitfähigkeit organ. Lösungs- u. Ionisierungsmittel (Walden) 536. — B. ringförmiger Verbb. (Petrenko-Kritschenko und Konschin) 737. — Ozonide (Hartmann) 1149. — Darst. organ. Substanzen aus C- oder H-reichen Ausgangsmaterialien durch teilweise Verbrennung (Walter) 1199*. — Additionsvorgänge (Vorländer) 1488. — Organ. Lösungs- u. Ionisierungsmittel: Ebullioskop. Methoden (Walden) 1648.

I. Aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Propan (Lebeau) 20. — s. Tetramethylpropan (Konowalow) 330. — Verh. von KW-stoffen zu glühendem Mg (Lidow u. Kusnezow) 329. — Verbrennungstemp. von CH_4 bei Ggw. v. Palladiumasbest (Denham) 330. — Zers. v. Bromoform durch Licht und Luft (Schoorl u. Van den Berg) 441. — Zers. unter Lichteinfluſs von Chlf., Bromo- u. Jodoform (Schoorl u. Van den Berg) 242. — Zers. von in Chlf. gel. Jodoform durch Licht u. Radiumstrahlen (Jorissen u. Ringer) 442. — Bromderivv. des 2,2-Dimethylpropans (Poni) 442. — Nitrierung von gesätt. KW-stoffen mit zwei Isopropylgruppen (Konowalow) 737. — Zustandsgleichung für Isopentan (Batschinski) 1075. — Diffusion der Gase (Kaſsner) 1826. — Darst. v. Halogenalkylen neben aromat. Nitrilen od. Imidchloriden od. Acylverbb. (Merck) 1469*. — Löslichkeit der Halogenderivv. der KW-stoffe in W. (Rex) 1594. — Tetrabromkohlenstoff (Ponzio) 1691.

Pyrogene Rkk. u. Synthesen mittels des elektr. Stromes. Verh. des Perchloräthylens, Äthylchlorids, der Trichloressigsäure u. des Bromoforms (Joist u. Löb) 228. — Diisobutenyltetrabromid (Pogorzelski) 331. — Einw. von J auf Isobutylen (Pogorzelski) 331. — Darst. der Äthylen- u. Methan-KW-stoffe aus den Halogenverbb. mittels Metallammoniumverbb. (Chablay) 540. — Darst. v. Äthylen-KW-stoffen (Mailhe) 817.

Mol.-Refr. u. -Dispersion der Acetylenverbb. (Moureu) 129. 817. 1407. — Verbrennung des Acetylens durch O (Maurichean-Beaupré) 541. — V. eines Calciumwasserstoffs im techn. Acetylen (Hoffmeister) 614. — C_nH_{3n-4} im Louisiana-Petroleum (Coates) 1691.

Alkohole und Äther.

Gruppe ⁞C(OH) der tert. Alkohole (Henry) 541. — Darst. v. tert. Alkoholen (Farbenfabriken) 719*. 720*. — Die „Alkohol"-Funktion (Henry) 997. — Acetylchlorid als Reagens auf Pinakolinalkohole (Delacre) 1867.

Darst. von Holzgeist (Farkas) 616*.

Trichloräthyläther 1,2,2 (Oddo u. Mameli) 442. — Anwendung der Grignardschen Rk. auf Dihalogenide (Blaise) 907. — Temperaturerhöhung beim Mischen v. Chlf. u. Ä. (Rosenthaler) 1149. — B. v. Alkoholaten durch in Methyl- u. Äthylalkohol gel. Salze (Jones u. Mc Master) 1528. — Darst. von aldehydfreiem A. (Dunlap) 1692.

Krit. Temp. u. Wert v. $M \cdot L/\Theta$ für einige C-Verbb. (Brown) 807. 1087. — Darst. von symmetr. Dihalogenderivv. tert. Alkohole von der Formel $R \cdot C(OH)CH_2 \cdot Halogen)_2$ (Farbenfabriken) 1471*.

Darst. des racem. Amylalkohols (Freundler u. Damond) 130. — Darst. des racem. Isoamylalkohols (Freundler u. Damond) 997. — Methoxytrichlorpentanol-1,5,4 und α-Trichlormethyltetrahydrofurfuran (Hamonet) 646.

Darst. v. Aminoalkoholen (Riedel) 1584*. 1586*.

Ergosterin (Ottolenghi) 541. — Cholesterin (Windaus) 908; (Diels u. Abderhalden) 1228. — Hydrierung des Cholesterins (Neuberg) 1826; (Diels u. Abderhalden) 1649.

Einw. des Ozons auf organ. Verbb. (Harries) 542.

B. mehrwert. Alkohole (Oechsner de Coninck) 190.

Anlagerung von HCl an Isobutylenoxyd (Henry) 1149.

Redukt. v. Isodypnopinakolin-α (Daels) 998.

Ggw. v. As in den sog. reinen Glycerinen (Galimard u. Verdier) 909.

Synthesen in der Reihe des s. Heptantriols-1,4,7 (Hamonet) 332. — Unsymmetr. Derivv. des Hexandiols-1,6; Diäthyläther u. Dijodid des Heptandiols-1,7 (Dionneau) 443.

Fettsäuren des Gehirnlecithins (Cousin) 1087.

Rhodeït (Votoček u. Bulíř) 1818.

Ggw. von Quebrachit im Latex v. Hevea brasiliensis (de Jong) 818.

Mineralsäureester.

Leitfähigkeit der Phosphorsäureester (Carré) 20. 444. — Cetylphosphorsäure (Biehringer) 223. — Derivv. der 5-basischen Phosphorsäure (Lemoult) 332. 818.

Schwefel-, Selen- u. Tellurverbindungen der Alkyle und Säuren.

Beziehung zwischen elektr. Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante u. chem. Aktivität von Fll. (Mathews) 223. 1776.

Abweichungen in den FF. v. Amiden aliphatischer Sulfosäuren (Duguet) 1529.

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Symmetr. tert. α-Dinitroparaffine (Bewad) 1731.

Einw. von Br auf Trimethylamin (Norris) 225; v. O auf aliphat. Amine bei Ggw. von Cu (Traube und Schönewald) 738; von Methyl- u. Benzyljodid auf Stickstoffjodid (Silberrad u. Smart) 1327. — Reaktive Wrkg. des ungesätt. N (Vorländer) 1530. — Oxydat. v. NH_3-Derivv. mit Permangansäure (Vorländer, Blau u. Wallis) 1532. — Konstitut. der Nitrimine u. Einw. v. Phenylisocyanat auf Methylnitramin (Scholl) 1777.

P-, As-, Sb- etc.-Verbindungen der Alkyle und metallorganische Verbb.

Darst. von Trialkylstibinen, -arsinen und -phosphinen (Hibbert) 738. — Verbb. der tert. Phosphinoxyde mit SS. und Salzen (Pickard u. Kenyon) 1484.

Sekund. Arsine (Dehn u. Wilcox) 738. — Arson- und Arsinsäuren (Dehn u. Mc Grath) 1601.

Eisencarbonyl (Dewar u. Jones) 333. — Monoätherat des $MgBr_2$ u. seine Löslichkeit in Ä. (Menschutkin) 1868. — Verbb. des $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit Isopropylalkohol u. Trimethylcarbinol (Menschutkin) 1869.

Einw. wasserfreier Alkohole auf Ätherate des $MgBr_2$ u. MgJ_2. Kristallalkoholate des $MgBr_2$ u. MgJ_2 (Menschutkin) 334. 335. 742. — Einw. des W. auf die Ätherate der Halogenverbb. des Mg; Löslichkeit der Hydrate des $MgBr_2$ u. MgJ_2 in W. (Menschutkin) 646. 1328; Einw. v. Estern auf die Ätherate der Halogenverbb. des Mg; Verbb. des $MgBr_2$ u. MgJ_2 mit Estern (Menschutkin) 647. 1328. — Diätherate des $MgBr_2$ u. MgJ_2 (Menschutkin) 1408. — Grignardsche Rkk. (Abegg) 444. — Umwandlung v. magnesiumorgan. Verbb. in Oxoniumbasen (Tschelinzew) 742. — Ätherkomplexe der magnesiumorganischen Verbb. (Tschelinzew) 998.

Aldehyde.

Darst. von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen (Lang) 1065*.

Formaldehyd u. Formiatbildung (Euler, H. u. A.) 547. — Darst. v. Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure (Badische) 422*. 1470*. — Trithioformaldehyd u. Darst. v. Trimethylsulfoniumjodid (Reychler) 649. — Erhöhung der Ätzwrkg. von Hydrosulfitformaldehyd (Cassella & Co.) 717*. — Zers. des Urotropins (Ischidzu u. Inouye) 1087.

Einw. v. Na-Sulfit auf Acetaldehyd (Seyewetz u. Bardin) 445. — Darst. eines in W. l. Polychlorals (Gärtner) 513*. — Zers. von Chloralhydrat durch Licht u. Luft (Schoorl u. Van den Berg) 650. — Aldehyde als SS. (Euler) 909. — Hypochlorit des Acetoxims (Ponzio) 1692. — Darst. einer festen Modifikation des Chlorals (Gärtner) 1807*.

Aminoacetale u. -aldehyde (Wohl) 445.

Darst. v. Dialdehyden der Fettreihe (Wohl u. Schweitzer) 1229.

Ketone.

Überführung von Ketonen u. Aldehyden in Basen (Wallach, Hüttner u. Alten-

burg) 355. — Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe (Stewart u. Baly) 1281. 1778. — Einw. von $NH_4 \cdot CN$ auf Ketone der Grenzreihe (Gulewitsch und Wasmus) 1649. — Geschwindigkeit der B. von Oximen (Petrenko-Kritschenko u. Kantschew) 1732.

Einw. des Acetons auf Alkalisulfite (Rothmund) 742. — Ketoncyanhydrine (Bucherer u. Grolée) 1733. — Erzeugung aliphat. Ketone, insbes. des Acetons (Becker) 1807*.

Acyklische β-Chloräthyl- u. Vinylketone (Blaise u. Maire) 650.

Dimethylketen (Staudinger u. Klever) 1232.

Einw. von verd. H_2SO_4 auf das aus Äthylpropylketon dargestellte Pinakon (Goldberger u. Tandler) 448. — Konstitution des α- u. β-Pinakolins (Delacre) 1233.

Thermochemie der Hydrazone u. Osazone der α-Diketone u. reduzierenden Zucker (Landrieu) 1234.

Siliconium-, Boronium- u. Titanoniumsalze (Dilthey) 1408.

Ketonalkohole C_4 (Kling) 1602.

Säuren.

Esterbildung (Goldschmidt u. Sunde) 1088. — Säureamidbildung u. Esterverseifung durch NH_3 (Meyer) 1235.

Darst. von Anhydriden der einbas. organ. SS. (Verein für chem. Industrie) 1065*. — Einfluß der Konstitution auf die lipolyt. Hydrolyse von Estern (Kastle) 1586.

Darst. konz. Ameisensäure aus Formiaten (Hamel) 1584*. — Cuproformiat (Angel) 1602.

Umwandlung von Formhydroxamsäure in Knallsäure (Biddle) 225. — Derivv. der Formhydroxamsäure u. Existenzfähigkeit von Knallsäureestern (Biddle) 1602. — Einw. von Hg-Äthyl auf Knallquecksilber u. Zers. des Gemisches durch HCl. Komplex $5HgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot HCl \cdot 2NH_4Cl \cdot 2(CH_3)_2CO$ (Grigorowitsch) 743.

Verh. organ. SS. bei der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln (Herz u. Lewy) 20. — Essigarsenigsäureanhydrid (Pictet u. Bon) 21. — Einfluß v. W. u. Alkoholen auf den Kp. von Estern. Modifikation von Markownikows Darstellungsmethode (Wade) 182. — Einw. von Stickstoffsulfid auf organ. Substanzen (Francis) 226. 548. — Darst. von Bromdialkylacetamiden (Kalle & Co.) 616*. — Anwendung der Grignardschen Rk. auf Chloressigester (Süßkind) 744. — Abspaltung von CO_2 aus Trichloressigsäure in Anilinlsg. (Goldschmidt u. Bräuer) 745. — Nitroacetamid (Rats) 910. — Darst. des Acetamids (François) 1089. Synthesen der Acetessigesterderivv. (Jowitschitsch) 1150. — Difluorchloressigsäure (Swarts) 1237. — Stufenweise Zers. des Diazoessigesters (Silberrad u. Roy) 1827. — Darst. eines unl. bas. Al-Acetats (Reiss) 1386*. — B. komplexer Salze des Pb (White u. Nelson) 1410. — Rkk. zwischen $PbCl_2$ u. Pb-Acetat in essigsaurer u. wss. Lsg. (White) 1410.

Amide der α- u. β-Aminopropionsäure (Franchimont u. Friedmann) 818.

Anilidbildung (Goldschmidt u. Bräuer) 744.

Deshydratation d. β-Alkyloxypivalinsäuren u. Ester (Courtot) 999. 1608. — Elektrolyse der Alkalisalze der organ. SS. (Petersen) 1328.

Gewinnung von Aldehyden u. Alkoholen neben SS. (Chem. Fabrik Flörsheim Dr. Nördlinger) 796*. — Darst. von Diäthylacetyldiäthylamid (Kalle & Co.) 1383*. — Darst. von Bromdialkylacetamiden (Kalle & Co.) 1807*.

Hydrolyse des palmitinsauren Na (Cohn) 21. — Reinigung von Fettsäuren (Dreymann) 111*. — Umwandlung von Ölsäure etc. in Prodd. von höherem F. (de Hemptinne) 801*. — Darst. fester Fettsäuren (Dreymann) 801*. — Bedeutung des W. für die B. kolloidaler Hohlkörper aus Seifen (Krafft) 912.

Synthese v. Acetalsäureestern u. von homolog. Äthoxyakrylsäuren (Tschitschibabin) 1870.

Esterifizierungskonstanten substituierter Akrylsäuren (Sudborough u. Roberts) 549.

Konstitut. der Dimethylvinylessigsäuren (Blaise u. Courtot) 1237.

Kondensation der Acetylennitrile mit Alkoholen. Synthese der β-subst., β-oxyalkylierten Akrylnitrile (Moureu u. Lazennec) 912.

Derivv. der 2,3-Ölsäure (Ponzio) 819.

Acetylenamide u. -nitrile (Moureu u. Lazennec) 651.

Tetrolsäureester (Feist) 1332.

Sorbinsäureester u. Na-Malonester (Vorländer, Weifsheimer u. Sponnagel) 1495.

Thioglykolsäure (Klason u. Carlson) 1089. — Sb-Verb. der Thioglykolsäure (Ramberg) 1871.

V. der Milchsäure im Tausendgüldenkraut (Habermann) 819. — l-Milchsäure (Jungfleisch u. Godchot) 1150. — Dilaktid der l-Milchsäure (Jungfleisch u. Godchot) 1329. — Reinigung von Milchsäure (Blumenthal u. Chain) 1718*.

Mol. Umlagerungen u. Wanderung des COOH bei der Abspaltung v. W. aus Oxysäuren (Blaise u. Courtot) 22.

Einw. von Hitze auf α-Hydroxymargarin-,

-palmitin-, -pentadecyl- u. -myristinsäure (Le Sueur) 336. 651.
Ersetzung der Methoxyl- u. Äthoxylgruppen durch Radikale. Synthese mehrbas SS. (Reformatski) 336. — Synthese der s. Trimethylisobutancarbonsäure (Ssokolowski) 338.
Oxydation von Oxalsäure mit Silberperoxyd (Kempf) 178. — Kondensationsprodd. des Oxalsäuredihydrazids (Bülow) 226. — Hydrisinohaloide aus Oxalsäure (Bowak und Lapworth) 226. 549. — Grüne Co-Verbb., dargestellt durch Einw. oxydierender Agenzien (Durrant) 226. 448. — Einw. von Estern zweibas. SS. auf die Halogenmagnesiumderivv. der prim. aromat. Amine (Bodroux) 1000. — Cuprammoniumsalze (Horn) 1485. — Molekularzustand einer Lsg. von Ferrooxalat (Sheppard u. Mees) 1537. — Alkal. Kobaltioxalate (Copaux) 1604.
Elektrosynthesen in der Gruppe der Oximinoäther (Ulpiani u. Rodano) 449. — Darst. reiner Alkylmalonester (Michael) 745. — Dialkylmalonsäuren (Meyer) 747. — Amino- u. Diazomalonsäureester (Piloty u. Neresheimer) 918. — Diakylmalonamide (Böttcher) 1486. — Anhydride der Diäthylmalonsäure (Einhorn u. v. Diesbach) 1652.
Äthylencyanid als Lösungs- u. Ionisierungsmittel (Bruni u. Manuelli) 182. — Elektrolyt. Redukt. des Succinimids (Tafel u. Emmert) 913. — Ag-Salze von Säureamiden u. -imiden (Ley u. Schaefer) 1778.
Synthese der $\beta\beta$-Dimethyl- u. $\beta\beta\varepsilon$-Trimethylpimelinsäure (Blanc) 1819.
Konstitution der Glutakonsäure (Thorpe) 183. — Alkylderivv. der Glutakonsäure u. des 2,6-Dihydroxypyridins (Rogerson u. Thorpe) 183. — B. v. β-Methyl- u. α,β-Dimethylglutakonsäure (Darbishire u. Thorpe) 186; (Feist u. Beyer) 1833. — B. des Na-Dicarboxylglutakonsäureesters (Coutelle) 819.
Derivv. der Trimethylparakonsäure u. der Kampforonsäure (Noyes u. Doughty) 180.
Synthese α,β- substituierter Glycidester u. Ketone (Darzens) 22.
Einfluſs der Konzentration u. der Temp. auf die spezif. Drehung optisch-aktiver Verbb. (Grossmann u. Pötter) 227. (Grossmann u. Wieneke) 653. — Nitrierung bei Ggw. v. P_2O_5 (Behrend u. Osten) 751. — Sb-Tartrat (Bougault) 1238. 1411.
Synthet. Verss. mit d-Gluconsäure (Paal u. Hörnstein) 1653.
Rk. des Glyoxalesters; Einw. von NH_3 Simon u. Chavanne) 1654. — B. von Glyoxylsäure (Dakin) 1779.
Brenztraubensäure (Oechsner de Coninck) 449. — Typus von Gleichgewichtsrkk. (Simon) 1486. — Einfluſs der direkten Nachbarschaft von Keton- u. Säuregruppe (Simon) 1537.
Kondensation von Acetessigester mit Phenylmethylpyrazolon; Einw. von Phenylhydrazin u. Hydrazin auf Dehydracetsäure (Stollé) 23. — Carbacetessigester u. Isodehydracetsäureester (Feist) 1329.
Aminderivv. der Mesoxalester (Curtiss) 1488.
Glucosidische Struktur gepaarter Glucuronsäuren (Hildebrandt) 450.

Aminosäuren.

Bindung d. CO_2 durch amphotere Aminokörper (Siegfried) 451. — Synthese der α-Aminosäuren mittels der Bromfettsäuren (Fischer u. Schmits) 915.
Oxydation v. Aminosäuren u. Produktion v. biolog. wichtigen Substanzen (Dakin) 822. — Abscheidung von Aminosäuren (Siegfried) 916. — Anwendung d. Grignardschen Rk. auf Aminosäureester (Paal u. Weidenkaff) 1151. — Fällbarkeit d. Aminosäuren durch Phosphorwolframsäure (Levene u. Beatty) 1384. — Glycincarbonsäure (Leuchs) 1384. — Glykokollpikrat (Levene) 1779. — Diazoacetylaminoessigester (Curtius u. Darapsky) 1871. — Einw. von NH_3 auf Diazoacetylglycin- u. -glycylglycinester (Curtius u. Thompson) 1873.
Einw. von Cyanessigsäure auf Crotonaldehyd (Haerdtl) 655; von Äthylenbromid auf die Na-Verb. des Cyanessigesters (Barthe) 822.
Synthese d. Glykochol- u. Taurocholsäure (Bondi u. Müller) 1733. — Umwandl. v. Cholalsäure in Cholamin (Curtius) 1874.
Dimethylamino-α-buttersäure (Duvillier) 1238. — Affinitätskonstanten einiger Eiweifsspaltungsprodd. (Kanitz) 1779.
Spaltung d. Leucins in die opt.-akt. Komponenten mittels d. Formylverb. (Fischer u. Warburg) 186.
Einw. von Senfölen auf Aminocrotonsäureester (Behrend u. Hennicke) 1007. —
Synthese v. Polypeptiden (Fischer) 1000. — Synthese der Polypeptide der Diamino- u. Oxaminosäuren (Fischer u. Suzuki) 452. — B. eines Dipeptids bei d. Hydrolyse d. Seidenfibroins (Fischer u. Abderhalden) 1003. — Diazoacetylglycylaminoessigester (Curtius u. Thompson) 1872. — Siehe auch S. XXII.

Kohlehydrate.

Löslichkeit u. spes. Drehungsvermögen

von Kohlehydraten u. organ. SS. und Basen in Pyridin etc. (Holty) 917.
Osmot. Druck von Zuckerlsgg. in Mischungen von A. u. W. (Barlow) 455. 1091. — B. v. Zucker aus Formaldehyd (Euler, H. u. A.) 547. — Osmot. Druck verd. wss. Lsgg. (Barlow) 889. — Klassifikation von Stereoisomeren (Rosanoff) 1008.
B. von i-Arabinoketose aus Formaldehyd (Euler, H. u. A.) 548. — Apiose (Vongerichten u. Müller) 747.
Darst. einer Pentose aus Hemizellulose (Cross) 628*.
Umlagerung zwischen isomeren Glucosederivv. u. die Mutarotation der Zucker (Tanret) 456. — Einw. von sek. asymm. Hydrazinen auf Zucker (Ofner) 1238.
Digitoxose (Kiliani) 838.
Doppelsaccharat (Kassner) 838. — B. von Formaldehyd bei der Zers. des Zuckers durch Hitze (Trillat) 917. — Einw. von NH_4Cl auf wss. Saccharoselsg. (Strohmer u. Fallada) 1819.
Enzymwrkg. (Barendrecht) 823. 1091.
Mineralverbb., die die Rolle der Malzdiastase spielen können (Wolff) 229. — Saccharifizierende u. verflüssigende Wirkungen auf Stärkekleister (Petit) 389. — Rückbildung u. Zus. natürl. Stärkearten (Roux) 550. — Einfl. der Rk. des Mediums auf die Aktivität der Amylase. Zus. der saccharifizierten Stärke (Maquenne u. Roux) 550. — Stärke, Glykogen u. Zellulose (Skraup) 655. — Inversion v. Stärke durch Platinschwarz (Neilson) 1152. — Saure Eigenschaften der Stärke (Demoussy) 1654.
Zers. der Nitrozellulose unterhalb ihrer Entflammungstemp. (Ssaposhnikow u. Jagellowitsch) 389.

Derivate der Kohlensäure.

Kohlensuboxyd (Diels u. Wolf) 1005. — Kohlenstoffsuboxyde (Berthelot) 1289.
Wirkung von ultraviolettem Licht auf Mischungen von CO u. O (Chadwick, Ramsbottom u. Chapman) 389.
Diffusion v. CO_2 durch Kautschuk (Grunmach) 23. — Darst. von CO_2 (Wultze) 417*. 418*. — Elektrolyt. Reduktion d. CO_2 (Ehrenfeld) 456. — Zers. der CO_2 durch Spitzenentladung (Warburg und Noda) 657. — Wrkg. von ultraviolettem Licht auf CO_2 (Chadwick, Ramsbottom u. Chapman) 1091. — Fl. CO_2 als Lösungsmittel (Büchner) 1289.
Kohlenoxybromid (v. Bartal) 1780.
Langsame Verbrennung von CS_2 (Smith) 340. 1004. — Darst. v. CS_2 (Schuberg) 917.
Carbamate (Macleod u. Haskins) 1820.
Einw. von Harnstoff auf Verbb. d. Cyanessigsäure (Frerichs u. Hartwig) 823.
Einw. von xanthogensauren Salzen auf Derivv. d. Monochloressigsäure (Frerichs u. Rentschler) 1874.
Thiocarbonate (Holmberg) 1538.
Verbb. des Thiocarbamids u. Xanthogenamids mit Salzen des einwertigen Cu (Rosenheim u. Stadler) 1604. — Thiocarbamidverbb. zweiwertiger Metallsalze (Rosenheim u. Meyer) 1605. — Absorptionsspektra von Lsgg. isomerer komplexer Co-Salze (Rosenheim u. Meyer) 1607.
Stereoisomerie des N beim Guanidinpikrat (v. Cordier) 840. — Darst. v. Aminoguanidin aus Nitroguanidin (Boehringer & Söhne) 1066*.
Synthese des Cyans u. der HCN aus den Elementen (Wallis) 1781.
Quecksilberoxycyanid (Holdermann) 188. 1875. (Rupp) 1835. — Hydrargyrum oxycyanatum (Holdermann) 456. (v. Pieverling) 1885. — Kondensation von Ketonen mit Hg-Cyanid (Marsh und de Jersey Fleming-Struther) 229. 657. — Pt-Cyanide (Levy und Sisson) 841. 1004. — Beschleunigung von Oxydationsrkk. durch HCN (Loevenhart) 749. — K-Hg-Ferrocyanid (Fernekes) 918. — Darst. von HCN durch Einw. von NH_3 auf Holzkohle (Woltereck) 1304*. — Gewinnung von Ferrocyannatrium aus einer Ferrocyancalciumlsg. (Administrat. der Minen v. Buchsweiler) 1304*. — Reduktion von Ferricyankalium (Venditori) 1781.
Carboxäthylisocyanat (Diels u. Wolf) 1005.
Cyanursäure als Pseudosäure (Hantzsch) 657.
Si-Thiocyanat (Reynolds) 1241. 1692. — Komplexe Hg-, Co- u. Hg-Ni-Rhodanate (Orlow) 1411. — Einw. von Gasen auf KCNS (Milbauer) 1607.
Darst. von Acidylderivv. des Cyanamids u. des Harnstoffs (Farbenfabriken) 797*.

Harnsäure und Derivate.

Löslichkeit d. Harnsäure in Kieselsäure, in Na-Metasilikat u. in destilliertem W. (Comanducci) 1091.
Trioxydihydromethyluracil (Behrend und Osten) 749. — Oxydation d. methylierten Methyluracile (Behrend u. Hufschmidt) 751.
Darst. von CC-Dialkylbarbitursäuren (Einhorn) 300*. 1383*; (Farbenfabriken) 514*. 1200*; v. Triiminobarbitursäuren (Merck) 514*; von CC-Dialkyl-2-arylimino- und 2-arylhydrazinobarbitursäuren (Einhorn)

618*; v. Diiminobarbitursäuren (Merck) 620*; der CC-Diäthylbarbitursäure (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 881*.
Dialursäure (Behrend u. Friedrich) 1006.
Darst. von Murexid aus Alloxanthin und Alloxan (Hartley) 456. — Absorptionsspektren von Harnsäure, Murexid u. den Ureiden in Beziehung zur Farbe u. chem. Struktur (Hartley) 457.
Synthese des Purins (Isay) 659.
Ultraviolette Absorptionsspektren d. Purine (Dhéré) 28. — Darst. ll. Doppelsalze aus 1,3-Dimethyl-, bezw. 1,3,7-Trimethylxanthin u. Ba-Salicylat (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 1122*. — Synthese des 3-Methylhypoxanthins (Traube u. Winter) 1336. — Darst. ll. Doppelsalze aus 1-Äthyl-3,7-dimethylxanthin u. den Alkalisalzen d. Benzoe- oder Salicylsäure (Riedel) 1719*.
Darst. eines ll. Doppelsalzes aus Theobrominbarium u. Na-Salicylat (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 798*. — Theobrominlithium (Dumesnil) 1411.
Verwandlung d. Kaffeïns in Paraxanthin, Theophyllin u. Xanthin (Fischer u. Ach) 827.
Xanthinbasen (Schmidt) 1241.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Oktomethylen.

Vermeintl. Identität von Dihydrolaurolen u. Dihydroisolaurolen mit 1,1-Dimethylhexahydrobenzol (Crossley u. Renouf) 332. 907. — Konst. v. Dihydrolaurolen u. Dihydroisolaurolen; zwei KW-stoffe abzuleiten von Kampferderivv. (Renouf) 1152. — Dicyklopentadiën (Wieland) 1735. — Synthet. B. v. Derivv. des Dicyklobutans (Perkin jun. u. Simonsen) 229.
Heptacykl. Verbb. (Wallach) 1250. — Methyl-1-cyklopentantrion-2,4,5 (Diels, Sielisch u. Müller) 1655.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe u. Halogenderivate.

Absorption der Dämpfe des Bzl. u. seiner Derivv. im Ultraviolett (Grebe) 341. — Substitution im Benzolkern (Holleman) 457. — Unterschiede homolog. cykl. Moleküle im Verh. gegen Nickelcyanürammoniak (Hofmann u. Arnoldi) 918. — Rk. zwischen Cl u. Bzl. im Lichte (Goldberg) 1698.
Bromierung von Toluol (Van der Laan) 661. — o-Substit. J-Verbb. mit ein- u. mehrwert. J (Willgerodt u. Simonis) 662.
Ggw. von Pseudocumol in rumän. Petroleum (Poni) 459. — Verbb. der $AlCl_3$-Fermente mit KW-stoffen und HCl (Gustavson) 1694.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Elektrochem. partielle Reduktion aromat. Di- u. Polynitroverbb. (Brand) 230. — Schmelz-, Siede- u. Dampfdruckkurven in den Systemen o- + p-, o- + m-, p- + m-Bromnitrobenzol u. Schmelzkurven der Gemische v. Diphenylamin u. Phenanthren (v. Narbutt) 459. — Darst. von 1, 2, 4-Dichlornitrobenzol (Oehler) 880*. — Kristallograph. Unters. von Bromdinitromesitylen, 2(β)-Nitro-, -Chlor- u. -Bromnaphtalin (Billows) 1820.
Molekularverbb. von Nitrokörpern mit Aminen (Noelting u. Sommerhoff) 664; (Kremann) 1539. — Nitrierung von m-Diarylsulfodiamiden (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikat.) 517*. — Einw. von Br auf aromat. Amine: Substitutionsprodd. u. Perbromide (Fries) 1876.
Aktivierung der Isobutylbenzylphenylmethylammoniumbase (Wedekind und Fröhlich) 231. — Darst. von m-Amino-o-oxybenzylamin (Einhorn) 1069*.
Einw. v. Äthylendibromid auf p-Nitrosodialkylaniline (Torrey) 341.
Stereoisomerie substituierter Ammoniumverbb. (Jones) 752. — Salzbildung von aromat. Basen mit Dicarbonsäuren (Anselmino) 753. — Schwarze Pigmente aus Anilin u. seinen Homologen (Kirpitschnikow) 829. — Optisch-akt. NH_4-Salze (Wedekind) 919. — Isomerien bei asymm. NH_4-Salzen (Wedekind) 920. — Einw. von NaOBr auf prim. aromat. Amine (Meigen u. Nottebohm) 1008. — Reihe opt.-akt. N-Verbb., welche die Allylgruppe enthalten (Thomas u. Jones) 1152. — Beziehungen zwischen Absorptionsspektren u. Konstit. der Nitroaniline u. Nitrophenole (Baly, Edwards u. Stewart) 1232. 1820. — Additionsprodd. des p-Nitrosodimethylanilins mit Phenolen (Torrey u. Gibson) 1411. — Binäre Lösungsgleichgewichte zwischen Phenolen u. Aminen (Kremann) 1539. — Beständigkeit von Molekularverbb. im festen Zustande (Kremann u. v. Hofmann) 1540. — Einfluß von Substitut. in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte (Kremann u. Rodinis)

1540; der Konstit. auf die Rotation opt.-akt. N-Verbb. (Thomas u. Jones) 1542. — Autoracemisation von opt.-akt. NH_4-Salzen (Wedekind) 1736.

Farbige u. farblose Diimine (Kehrmann) 23. — o,p-Dibrom-o-phenylendiamin (Jackson u. Russe) 1008. — Kondensat. N-substituierter o-Diamine mit Alloxan u. Derivv. (Kühling u. Kaselitz) 1737.

Dinitrodiphenylamin (Kehrmann u. Kaiser) 24. — Nitrodiphenylamine (Juillard) 24. — Darst. v. Diaminodiphenylamin (Barbier u. Sisley) 232. — Nitrate des Diphenylamins (Uschakow) 342. — Einw. von H_2O_2 auf eine Lsg. von Diphenylamin in H_2SO_4 (Uschakow) 342. — Oxydation des Diphenylamins (Wieland u. Gambarjan) 1739.

Einfluſs von Katalysatoren auf die B. v. Aniliden (Menschutkin) 551. — Halogenderivv. substit. Oxamide (Chattaway u. Lewis) 1337. — Derivv. der Phenylcarbaminsäure (Jaeger) 1821.

Arylhydantoine (Frerichs u. Hollmann) 459. — Phenylcarbaminomethenyldiphenylamidin (v. Walther) 829. — Phenylbenzoylharnstoff (Mohr) 1011. — Chlorphenylharnstoffe (Doht) 1694.

Oxydat. der Thioharnstoffe u. Isomerer (Dost) 1412; der unsymmetr. disubstit. aromat. Thioharnstoffe (Dost) 1413. — Umlagerung unsymm. Diacylpseudothioharnstoffe in symmetr. (Johnson u. Jamieson) 1544.

Hofmannsche Rk. Einw. v. Alkali- u. Erdalkalilaugen auf Phenylisocyanat (Mohr) 1091. 1153. — Einführung v. $\cdot CH_2OH$ $\cdot CH_2\cdot$ in prim. aromat. Amine. Darst. v. imidartigen Verbb. (Orlow) 1413. — Synthese d. Benzylenimide (Orlow) 1416.

N-Verbb. (Angeli u. Castellana) 551.

Einw. v. HNO_2 auf Azofarbstoffe (Schmidt) 188. — Konstitut. u. Farbe der Diazo- u. Azoverbb. (Hantzsch) 343. — Einw. von W. auf Diazosalze (Cain u. Norman) 343. 921; von SO_2 auf Diazo-m-toluolchlorid u. Diazobenzolsulfat (Tröger, Hille u. Vasterling) 343. — Diazoverbb. des Phenylendiamins und des Benzidins (Vignon) 552. 1011. — Beständige Diazoverbb. (Morgan, Wootton) 1242. — Einw. von Diazohydraten auf Oximinoverbb. (Bresler, Friedemann u. Mai) 1242. — Darst. von p-Bistriazobenzol (Silberrad u. Smart) 1338. — Einw. von NH_3 u. Aminen auf Diazobenzolpikrat (Silberrad u. Rotter) 1338.

Fl. Kristalle (Eichwald) 26. — Einw. von Amylnitrit auf Oxime (Franzen u. Zimmermann) 1243. Redukt. der Oxyazoverbb. zu Aminophenolen mittels Phenylhydrazins (Oddo u. Puxeddu) 830.

Kristallograph. Unters. einiger organ. Verbb. (Billows) 27. — Geschwindigkeit der elektrolyt. Reduktion von Azobenzol (Farup) 552. — Kondensat. v. Phenylhydrazin mit p-Chlor-m-nitrobenzoesäureester (Werner u. Peters) 753. — o-Azoacetanilid (v. Niementowski) 1012. — Einw. von Br auf Benzolazo-o-nitrophenol (Hewitt u. Walker) 1339. — Salze d. Azobenzoltrimethylammoniums (Vorländer, Logothetis u. Perold) 1536. — Verhalten von Azoverbb. gegen HCl (Busch u. Brandt) 1657.

Überführung von Dihydrazidchloriden in heterocykl. Verbb. (Stollé) 1782.

S-, Se-, P-, As-, Sb- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.

Bromierung d. Silicophenylimids u. -amids. B. einer Verb. mit der Gruppe SiN (Reynolds) 232. 666. — Diphenylsilicon und Benzylsiliciumverbb. (Dilthey u. Eduardow) 461. — Nichtexistenz der Verbb. $(C_6H_5\cdot N)_3P\cdot NH\cdot C_6H_5$. Arylaminoderivv. der Orthophosphorsäure (Lemoult) 830. — Organ. Phosphorstickstoffbasen v. Typus $(RNH)_3:P:NR$ (Lemoult) 830.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Aromat. Sulfinbasen (Kehrmann u. Duttenhöfer) 462. — Aurodibenzylsulfinchlorid (Stibing) 553. — Einfluſs von Katalysatoren bei der Substitut. aromat. Kerne (Holdermann) 1821. — Triarylsulfoniumbasen (Smiles u. Le Rossignol) 1882.

Derivv. des Benzolsulfaminoacetonitrils (Johnson u. Mc Collum) 754. — Salze der o-Phenolsulfosäure (Vial) 1243. — o-Cyanbenzolsulfosäure u. Derivv. (Walker u. Smith) 1608.

Monosulfobenzoesäuren und Nitroderivv. (Taverne) 831.

Sulfurierung des Thioanilins (Schmidt) 1092. — Einw. der organ. Disulfide auf Halogenorganomagnesiumverbb. Synthese gemischter Sulfide (Wuyts) 1244. — o,o-Dioxydiphenylsulfid (Mauthner) 1788.

Ersatz von negativen Gruppen durch OH-Gruppen in o-substit. Diazoniumsalzen (Noelting u. Battegay) 665. — Darst. der Aminophenyläthersulfosäure $(NH_2:SO_3H:O\cdot C_6H_5 = 1:2:4)$ (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 1307*.

Phenole und Phenoläther.

Darst. von OH-Derivv. der Benzolreihe

u. deren Substitutionsprodd. (Soc. Chim. d. Usines du Rhône etc.) 721*. — Pseudophenole u. Derivv. (Werner) 883.
Einw. von Br auf p-Diphenoldimethylmethan: Pseudobromide u. Chinone des p-Isopropylphenols (Zincke u. Grüters) 132. — Phenol (Kühl) 344. — Darst. von 5-Nitro-2-aminophenol (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 516*.
Pikraminsäure u. KCN (Borsche u. Heyde) 189. — Löslichkeit der Pikrinsäure (Cobet) 233. 883. — Nitrosophenol oder Chinonoxim (Sluiter) 756. — Oxydationsprodd. von o-Aminophenolen (Kehrmann) 757. — Konstit. u. Körperfarbe von Nitrophenolen (Hantzsch) 1546. — Merkurinitrophenole (Hantzsch u. Auld) 1548.
Nitrohalogenderivv. des Anisols (Reverdin u. Philipp) 27. 233. — Darst. von Dialkylmalonyl-p-phenetidin (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 299*. — Konstanten des p-Azophenetols (Dreyer u. Rotarski) 553. — Struktur der Dinitranisole (Vermeulen) 883. — Chinoide aci-Nitrophenoläther (Hantzsch u. Gorke) 1545.
Tetrabrom-p-kresolpseudobromid (Zincke u. Böttcher) 133. — CO-Abspaltungen (Bistrzycki u. v. Siemiradzki) 758. — Oxydationsschmelzen (Gräbe u. Kraft) 1153. — Kondens. organ. Basen mit Phenolen u. Pseudophenolen der Kresolreihe (Auwers u. Schröter) 1156.
Kondens. organ. Basen mit Phenolen u. Pseudophenolen der Xylenol- u. Hemellithenolreihe (Auwers, Kipke etc.) 1158.
Kondens. organ. Basen mit Phenolen u. Pseudophenolen der Pseudocumenolreihe (Auwers u. Kipke) 1160. — Kondens. organ. Basen mit Pseudophenolen der Mesitolreihe (Auwers u. Schrenk) 1162.
Hydrierung d. Carvakrols (Brunel) 845. — Gebromte Pseudophenole (Auwers) 1610.
Nitrierung des Mono- u. Dibenzoyl-p-aminophenols (Reverdin u. Delétra) 666. 1339.
Gefrierpunkte binärer Mischungen: Verh. der dihydrischen Phenole gegen p-Toluidin, α-Naphtylamin u. Pikrinsäure (Philip u. Smith) 233. 463. — Diphenylendioxyd (Ullmann u. Stein) 1012. — Katalyt. Wrkg. der Alkali- u. Erdalkalisalze bei Fixierung des Luftsauerstoffs durch Polyphenole (Fouard) 1486.
Verh. von Hexabromdiresorcin in alkal. Lsg. (Bechhold) 135. — Derivv. des flüchtigen Nitroresorcins (Kauffmann u. de Pay) 835. — Isomere Nitrosoorcine (Hantzsch u. Sluiter) 758. — Phloroglucin (Nierenstein) 553. — Verdrängung der Acetylgruppe durch CH_3 mittels Diazomethan (Herzig u. Tichatschek) 768.

Chinone.

Derivv. des Tetrachlor-o-benzochinons (Jackson u. Mc Laurin) 463. — Derivv. des Tetrabrom-o-benzochinons (Jackson u. Carlton) 28; (Jackson u. Russe) 1009. — Absorptionsspektren u. Konstit. der Chinone u. α-Diketone (Baly u. Stewart) 1232. 1820. — Addition von Chinonen u. tertiären Aminen (Jackson u. Clarke) 29. 1549. — Einw. von CH_3·OH auf Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther (Jackson u. Shaffer) 31.
Chinonoximhydrazone u. p-Oxyazoverbb. (Borsche) 836.
Indamine u. Thiazine (Gnehm u. Schröter) 838. — Darst. acetylierter Indophenole (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 1121*.

Alkohole.

Darst. aromat. Alkohole u. deren Äther durch Redukt. aromat. Ester (Mettler) 615*.
Zers. der Nitrobenzylalkohole durch alkal. Fll. (Carré) 32. — Darst. von Isovaleriansäurebenzylester (Farbenfabriken) 512*. — Beziehungen zwischen Konstit. u. Beständigkeit bei den Kondensationsprodd. organ. Basen mit substituierten Oxybenzylbromiden (Auwers) 1155.
Verh. von Benzoylcarbinol gegen Alkalien u. oxydierende Agenzien (Evans) 1092.

Aldehyde.

Synthese von Aldehyden durch die Grignardsche Rk. (Monier-Williams) 1487. — Thioderivv. aromat. Aldehyde u. Ketone u. ihre Entschwefelung (Manchot u. Zahn) 1694.
Oxydat. aromat. Aldoxime mit Amylnitrit (Minunni u. Ciusa) 233. — Einw. von Stickstoffsulfid auf organ. Substanzen (Davis) 233. 554. — Benzaldehyd (Lücker) 845. — Darst. d. 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure (Farbwerke) 511*. — Einw. des Lichts auf Benzaldehydphenylhydrazon (Chattaway) 1244. 1823. — Kondensationsprodd. aus organ. Basen u. Pseudophenolen mit stark negat. Substituenten (Auwers u. Schröter) 1609. — Benznitrosolsäure (Wieland u. Bauer) 1741. — Die Homosalicylaldehyde des m-Kresols (Chuit u. Bolsing) 1012. — Isomere Schiffsche Basen (Anselmino) 234.
Tetramethylphloroglucinaldehyd (Herzig u. Wenzel) 463.

Darst. von Protokatechualdehyd (Schimmel & Co.) 511*; (Fritzsche & Co.) 616*.
Best. der Stellung von NO_2 u. NH_2 in den Mononitro- u. Aminoderivv. des Piperonylaldehyds u. der Piperonylsäure (Mameli) 189. 190. 1613. — Einw. von Mg-Propyljodid auf Piperonal (Mameli u. Alagna) 1697.
Saure Funktion des aromat. OH (Thiel, Schumacher u. Roemer) 135. — Kondensationsprodukte des Asarylaldehyds (Fabinyi u. Széki) 1658. — Einw. von Organomagnesiumverbb. auf Asarylaldehyd (Fabinyi u. Széki) 1659.

Ketone.

Einw. von $NH_4 \cdot CN$ auf Ketone der Reihe $C_nH_{2n-7} \cdot CO \cdot C_nH_{2n+1}$ (Jawelow) 1651.
Ketone, erhalten mittels n-Valeriansäure (Layraud) 1613. — Kondensationsprodd. des Gallacetophenons (Rupe u. Veit) 1416.

Säuren.

Verh. v. Estern organ. SS. beim Erhitzen mit Orthophosphorsäure (Raikow u. Tischkow) 554. — Benzoesäuresulfimid (Chattaway) 845. 667. — Darst. u. Rkk. von Benzoylnitrat (Francis) 845. 922. — Darst. von Benzonitril (Tingle) 840. — N-Methylolverbb. der Säureamide (Einhorn) 922. — Esterbildung (Wegscheider) 1339. — Drehung d. Menthylester d. isomeren Chlornitrobenzoesäuren (Cohen u. Armes) 1697. — Überführ. von Dibenzoylhydrazidchlorid in heterocykl. Verbb. (Stollé u. Thomä) 1783. — Isomorphe Vertretung der 4 Halogene in C-Verbb. (Jaeger) 1823. — Kristallograph. Unters. von Methyl-p-nitro- u. -brombenzoat (Duse) 1823.
o-Sulfaminobenzoesäure (Bradshaw) 1550.
Darst. v. Benzoylsalicylsäure (Hoffmann-La Roche & Co.) 1307*. — Benzoylderivv. des Salicylamids (Titherley) 346. — Einw. v. Pyridin auf Salicylchloride (Earle u. Jackson) 929. — Darst. von Salicylsäure aus o-Kresol u. von Aurin (Rudolph) 1095. — Darst. von Wismutdisalicylat (Chem. Fabr. v. Heyden) 1306*.
Oxydationsgeschwindigkeit von o-, m- u. p-Verbb. (Bradshaw) 1550.
Piperonylessigsäureäthylester (Perkin jun. u. Robinson) 346.
Leitfähigkeit organ. SS. (Süss) 668.
Kondensation d. Tannins mit Formaldehyd u. Säureamiden (Voswinkel) 512*.
Chinintannat (Nierenstein) 1417.
Oxydationsprodd. der Hydroxybenzoesäuren (Perkin) 1417.
Synthesen v. Carbonsäuren (Houben) 32. — Kondensat. von Epichlorhydrin mit Phtalsäureanhydrid (Weinschenk) 346. — Einfluß färbend. Stoffe in d. Mutterlauge auf d. Kristallgestalt (Phtalsäure) (Gaubert) 930. — Künstl. Färbung der Phtalsäurekristalle (Gaubert) 1095. — Zustand von Färbmitteln in künstl. gefärbten Kristallen (Gaubert) 1785.
Anwendung der Grignardschen Rk. zur asymmetr. Synthese (Mc Kenzie) 1613.
α-Äthyl-β-cumenyläthylenmilchsäure (Kalischew) 347.
Glycidkondensation der Aldehyde mit α-Chlorpropionsäureester (Darzens) 669.
Einw. v. Hydrazin auf m-Tolylisocumarin (Lieck) 39.
Isomerie u. Tautomerie (Michael) 759.
Kondensation d. o-Diamine mit Phtalonsäure (Manuelli u. Maselli) 930.
Einw. von Grignardschem Reagens auf o-, bezw. γ-Aldehydosäuren (Simonis, Marben u. Mermod) 236. — Konstitution der o-Aldehydsäuren in wss. Lsg. (Wegscheider) 465. — Alkylmekonine (Mermod u. Simonis) 1245.
Einw. v. Diazomethan auf Aldehydsäuren u. Aldehyde (Meyer) 555.

Aminosäuren.

Affinitätskonstanten d. Aminosäuren (Wegscheider) 669.
5-Brom-2-aminobenzoesäure u. Derivv. (Bogert u. Hand) 465. — Amphotere Elektrolyte (Lundén) 1014. 1165. — Methylester d. Amino-p-dimethylaminobenzoesäure (Reverdin u. Delétra) 1164. — Kristallform des Benzylanthranils (Franco) 1823.
Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf aromat. Glycine (Lumière u. Barbier) 1015. — Nitrile arylierter Glycine (Bucherer u. Grolée) 1340. — Derivv. der Phenylglykokoll-o-sulfosäure (Bradshaw) 1551. — Darst. von Alkalisalzen organ. SS. aus Säurenitrilen u. -amiden (Dtsche. Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rössler) 1588*.
Darst. von Phenylglycin (Wohl u. Blank) 1069*; von Salzen des Phenylglycins (Badische) 1306*. — v.-Aminoisophtalsäure (Noelting u. Gachot) 670.
Synthetische Vereinigung der v. Albuminen sich ableitend. Aminsäuren (Hugounenq u. Morel) 347. — Isomere Phenylserine (Erlenmeyer jun.) 1166. — Synthese v. α-Aminosäuren (Knoop u. Hoessli) 1882.
Verkettung von Aminosäuren (Mohr u. Köhler) 1488; (Meyer) 1883.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Ketone.

Hydroxylaminderivv. der Ketone R·CH : CH·CO·CH : CH·R (Minunni u. Ciusa) 136.

Säuren.

Zimtsäure aus Storax (Erlenmeyer jun.) 236. — Komplexe Prodd. aus Zimtsäureestern u. organ. Mg-Verbb. (Kohler u. Heritage) 347. — Zimtsäuresynthese (Michael) 466. — Räumlich isomere Zimtsäuren (Erlenmeyer jun.) 670. — Fliefsend-kristallinische Trichiten (Lehmann) 672. — Kristallinisch-fl. Substanzen (Vorländer) 1245. — α-Chlorzimtsäuren (Sudborough u. James) 1016. — Stereochem. Studien in der Zimtsäurereihe (Erlenmeyer jun.) 1165. — Darst. v. Aminoalkylestern (Riedel) 1682.*

Einw. v. Na-Malonester auf β,γ-ungesätt. Carbonsäureester (Vorländer u. Strunck) 1495.

Einfluſs v. Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α-ständiger Br-Atome in aromat. Verbb. (Werner) 673; α-ständiger Halogenatome in aromat. Verbb. (Goldschmiedt) 1098.

Konstitut. der o Hydroxyazoverbb. Darst. des Benzolazodimethylcumarins (Hewitt u. Mitchell) 344. — Einw. von Zn auf ein Gemisch v. Salicylaldehyd u. α-Brompropionsäureester. Synthese des α-Methylcumarins (Baidakowski) 350. — 1- u. 2-Aminocumaran (Stoermer u. König) 931. — Cumarine u. Derivv. (Chuit u. Bolsing) 933; aus m-Kresol (Fries und Klostermann) 1247.

Kondensation der Acetylennitrile mit Phenolen. Synthese der β-substit. β-Oxyphenylakrylsäurenitrile (Moureu u. Lazennec) 1095. — Kondensat. der Acetylenamide mit Phenolen. Synthese der β-Oxyphenyläthylenamide (Moureu u. Lazennec) 1551.

Einw. v. Zn auf ein Gemisch von Zimtaldehyd und α-Brompropionsäureester (Baidakowski) 349. — Cinnamylidenessigsäure (Michael u. Garner) 1418. — Anlagerung von Malonester an Cinnamylidenaceton und Cinnamenylakrylsäureester (Vorländer u. Groebel) 1493. — Cinnamylidenacetophenon und Na-Malonester (Vorländer u. Staudinger) 1494.

Gelbe Monoarylfulgide (Stobbe) 191. — Zwei Dimethylcumylfulgensäuren u. eine dritte Isomere (Stobbe u. Leuner) 191. — Parallele farbiger Furyl- u. Phenylfulgide (Stobbe u. Eckert) 350. — Gelbe Nitrotriphenylfulgensäuren u. ihre roten Fulgide (Stobbe u. Küllenberg) 351. — Aminotriphenylfulgensäuren (Stobbe u. Küllenberg) 352. — Nitrophenyldimethylfulgensäuren u. ihre gelben Fulgide (Stobbe) 761. — Farbe der Methoxyderivv. v. Phenylfulgiden (Stobbe) 1016. — Anomalien bei der Synthese v. Fulgensäuren (Stobbe u. Badenhausen) 1017.

α-Methyl-γ,γ-diphenylitakonsäure (Stobbe u. Noetzel) 1432.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Alkohole.

Synthesen tert. Alkohole aus p-Methylcyklohexan (Sabatier u. Mailhe) 1096. — Synthese der 3 sekund. Dimethylcyklohexanole (Sabatier u. Mailhe) 1248.

Hexahydrothiophenol (Borsche u. Lange) 840.

Ketone.

Einw. von $NH_2 \cdot OH$ auf Dimethylhydroresorcin (Gittel) 33. — Kondensat. von Dimethyldihydroresorcin u. von Chlorketodimethyltetrahydrobenzol mit NH_3, Anilin u. p-Toluidin (Haas) 1419; mit m- u. p-Phenylendiaminen (Haas) 1697.

Acetylcyklohexanon (Leser) 352. — Cyklohexanon (Wallach) 354. — Cyklohexylaceton (Freundler) 934.

Säuren.

Chinasäure (Echtermeier) 1343.

Opt.-akt. Verbb., die kein asymmetr. Atom enthalten (Marckwald u. Meth) 1421. — Darst. der Glycidester u. Aldehyde in der hexahydroaromat. Reihe (Darzens u. Lefébure) 1423.

Terpene, Kampfer und Harze.

Terpene.

Terpene u. äth. Öle (Rochussen) 1096.

Methenverbb.; β-Phellandren (Wallach) 352. 353. — Terpene der finnländ. Fichten- u. Tannenharze (Aschan) 1884.

Durch Einw. v. HOCl auf Kampfen erhaltene Prodd. (Slawiński) 136. — Pinen (Kondakow) 357. — Pinen- u. Kampfenchlorhydrat (Hesse) 1423. — Pinenfraktionen des französ. u. amerikan. Terpentinöles (Ahlström u. Aschan) 1883.

Terpenalkohole.

Darst. v. Nerol (Heine & Co.) 423*. 424*; v. Soden u. Treff) 1252.
Synthese des tert. Menthols u. des inakt. Menthens (Perkin jun.) 287. — Rkk. zwischen l-Menthylcarbimid u. Alkoholen (Pickard, Littlebury u. Neville) 358. 1018. — Drehung der Menthylester der isomeren Dibrombenzoesäuren (Cohen u. Zortman) 358. 1018. — Menthylbenzolsulfonat u. Menthylnaphtalin-β-sulfonat (Patterson u. Frew) 1552. — Synthese opt.-akt. Modifikationen des Δ^8-p-Menthenols-(8) u. Δ^{8} : $^{8(9)}$-p-Menthadiëns (Kay u. Perkin jun.) 1614.
Verbb. aus β-Terpineol (Wallach u. Schmitz) 1249. — Benzyl- und Phenylborneol, Benzyl- und Phenylkampfen (Haller u. Bauer) 1427. — V. v. l-Borneol im äth. Öl der Knospen v. Pinus maritima (Belloni) 1552.
α- u. β-Kampfolytalkohol (Blanc) 762.
Pinocarveol, Carvopinon etc. (Wallach) 1824.

Terpenaldehyde und -ketone.

Darst. v. Hydraten ungesätt. organ. Verbb. (Knoll & Co.) 299*.
Abbau u. Synthese des Buccokampfers (Semmler u. Mc Kenzie) 1428.
Hydrat des Carvons (Knoevenagel u. Samel) 1019. — Einw. v. Methylmagnesiumjodid auf Carvon (Rupe u. Liechtenhan) 1344. — Fenchon (Semmler) 358. — Pulegon u. Na-Malonester (Vorländer u. Köthner) 1489.
Darst. v. Kampfer aus Borneol (Chem. Fabr. auf Aktien [Schering]) 617*. — Drehungsvermögen des Hexahydrobenzyliden- u. Önanthylidenkampfers etc. (Haller u. March) 935.
Benzoldiazo-ψ-semicarbazinokampfer und Derivv. (Forster) 1430. — Stereoisomere Halogenderivv. des Kampfers (Lowry) 1614. — Stickstoffhaloide aus Kampforyl-ψ-carbamid (Forster u. Groſsmann) 1698.

Terpensäuren.

Derivv. der d-Kampfersäure mit gemischten Funktionen; β-Kampfolid (Haller u. Blanc) 35. — Kampfidone (Tafel und Bublitz) 36. — Synthese der Dihydrokampfersäure (Blanc) 359.
Pulegonessigsäure (Vorländer, May und König) 1491.

Ätherische Öle.

Öl von falschem Sadebaum (Umney und Bennett) 237. — Äth. Öl der Knospen von Pinus Maritima (Belloni) 360. — Sizilian. äth. Öle (Umney u. Bennett) 360. — Ggw. v. Guajol in einem Holz aus la Nouvelle Guinée (Eyken) 841. — Öl aus dem Holz v. Gonystylus Miquelianus (Eyken) 842. — Äth. Öle (Schmidt u. Weilinger) 1020; (Schimmel & Co.) 1497; (Haensel) 1497. — Zus. des äth. Öles der Eberwurzel (Semmler) 1021.

Harze.

Beziehungen zwischen den KW-stoffen aus Kautschuk u. Guttapercha (Harries) 238. — Kopale (Bottler) 361. 1553. — Guttapercha u. Balata (Caspari) 560. — Harzgehalt v. Rohkautschuk (Ditmar) 674. — Einw. des atmosphär. O auf Parakautschuk (Herbst) 842. — Balata (Ditmar) 1254. — Kautschuk- u. Guttaperchachemie (Zahn) 1254. — Guajakharz (Richter) 1891.
Zersetzungstemp. des amerikan. Kolophoniums (Schwalbe) 862. — Coniferenharzsäuren (Vesterberg) 466. — SS. im Fichtenharz (Klason u. Köhler) 1884.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Diphenyl- od. Alkylphenylkampfomethan u. -methylen (Haller u. Bauer) 1827.
Mg-Verb. d. Triphenylchlormethans. Darst. v. Triphenylmethan u. Triphenylessigsäure (Schmidlin) 1022. — Löslichkeit des Triphenylmethans in organ. Fll., die mit ihm kristalline Verbb. liefern (Hartley u. Thomas) 1615. — Darst. v. Farbstoffen der Triarylmethanreihe (Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. Geigy) 1722*.
Triphenylmethyl (Gomberg u. Cone) 1742.
Nitrostilbene (Sachs und Hilpert) 1167; (Pfeiffer u. Monath) 1785. — Aromat. KW-stoffe (Vorländer u. Siebert) 1846.

Basen.

Reduktionen in der Diphenylmethanreihe (Duval) 936.
Triimide, bezw. Azoimide der Benzidinreihe (Vaubel u. Scheuer) 936. — Benzidin-Anilin-Kuppelung, Diphenylbisdiazo- und Diphenyldisazoaminobenzol (Vignon) 1254.

Alkohole.

Darst. v. p-Dialkylaminobenzhydrylaminen (Merck) 720*. 1068*. — Einfluſs v. Methylgruppen auf die Nuancezweier durch

einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Triphenylmethanfarbstoffe (Reitzenstein u. Rothschild) 1168. — Monohalogenderivv. des Triphenylcarbinolchlorids (Cone u. Long) 1827.
Konstitut. der Rosaniline (Schmidlin) 842.
Methylengrün (Gnehm u. Walder) 1361.
Wechselseitiger Austausch aromat. Komplexe (Meyer u. Pfotenhauer) 289.
Konstitut. des Fluoresceïns (Noelting) 194. — Freie Farbbasen u. -säuren (Michaelis) 1254. — Pinakon aus Äthylphenylketon (Stern) 937.

Phenole.

Spaltung d. α-Phenyl-α'-4-hydroxyphenyläthans mittels l-Menthylcarbimids (Pickard u. Littlebury) 1828.

Aldehyde und Ketone.

Einw. von o-Nitrobenzaldehyd auf Dimethylanilin bei Ggw. v. HCl (Zincke u. Prenntzell) 362. — Chlordinitrobenzophenon u. dessen Umwandlung in Dinitrophenylakridinderivv. (Ullmann u. Broido) 843. — Selbstzers. des Benzophenonoxims (Konowalow und Müller) 762. — Fluorogene Gruppen. Theorie der Partialvalenzen (Kauffmann) 1096. — Einw. von Grignardschen Lsgg. auf Michlers Keton (Freund u. Mayer) 1349. — Einw. der Iminoester u. -chloride auf Organomagnesiumverbb. (Marquis) 1431. — Verhalt. von $NH_4 \cdot CN$ zu Ketonen der Reihe $(C_nH_{2n-7})_2 \cdot CO$ (Wiekmann) 1652. — Nitroderivv. des Tetramethyldiaminobenzophenons (Kliegl) 1744. — Einw. von NaOCl auf Dioxime (Ponzio) 1700.
Kondensat. v. Diphenylaceton mit p-Nitro-, p-Oxy-, p-Chlor- u. o-Nitrobenzaldehyd (Schimetschek) 1098.
Diazotierung des Dibenzoylmethans (Wieland u. Bloch) 1746. — Benzopinakoline (Wertheimer) 936; (Delacre) 1553.

Säuren.

Oxydiphensäuren (Schmidt u. Schall) 87.
Brom- u. Bromnitroderivv. der o-Benzoylbenzoesäure (Kunckell u. Knigge) 674. — Techn. Darst. v. Anthrachinon aus Benzoylbenzoesäure (Heller) 1886.
Einw. v. Hydrazin auf β-Desoxybenzoino-carbonsäure, resp. deren Lakton (Wölbling) 38.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Auflösung der 2,3-Dihydro-3-methylinden-2-carboxysäure in ihre opt.-akt. Isomeren (Neville) 1699.
Indonessigsäuren (Stobbe u. Gollücke) 1432.

Naphtalingruppe.

Konstit. des 1,2-Dinitrosonaphtalins (Ponzio) 1700.
Diazoderivv. der 1,5- u. 1,8-Benzolsulfonylnaphtylendiamine (Morgan u. Micklethwait) 368. 937. — Darst. von p-Dioxydiphenyl-p-naphtylendiamin (Kalle & Co.) 1305*.
Darst. einer Nitrodiazooxynaphtalinsulfosäure (Anilinfarben- u. Extraktfabr. vorm. J. R. Geigy) 108*; von Aminoarylacidylaminonaphtolsulfosäuren (Ges. f. chem. Ind. in Basel) 1718*.
Einw. von PCl_5 auf β-Naphtol (Berger) 364. 675. — 1-Methyl-2-naphtol u. chinoide Derivv. (Fries u. Hübner) 845. — Darst. v. Monochlor-1-naphtol (Kalle & Co.) 1067*; von 1-Chlor-2-naphtol (Kalle & Co.) 1307*. — 1,3,6-Trioxynaphtalin (Meyer u. Hartmann) 240.
Naphtochinonanile u. Derivv. (Euler, A. u. H.) 1349. — B. von Diazotaten u. Naphtochinonanilen aus Nitrosobenzol (Euler) 1349.
Derivv. der Naphtoylbenzoesäure u. des Naphtacenchinons (Orchardson u. Weizmann) 364. 1028. — B. von Naphtalinderivv. (Atkinson u. Thorpe) 364. — β-Naphtoylessigester (Weizmann u. Falkner) 364. 1028. — Sulfoderivv. des Naphtalsäureanhydrids (Bargellini) 562. — β-Naphtolcarbonsäure-2,1 (Tijmstra u. Eggink) 675.
Azoverbb. aus 4-Methyl-α-naphtocumarin (Hewitt u. Mitchell) 364. 938. — Azoderivv. von 4,6-Dimethylcumarin (Hewitt u. Mitchell) 934.
d-$\Delta^{2(\text{od.}3)}$-Dihydro-1-naphtoesäure (Pickard u. Neville) 241. 467. — Dekahydro-α-naphtol u. A-Oktohydronaphtalin (Leroux) 365. — Schwarzer Farbstoff der Naphtalinreihe (Badische) 1126*.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

Überführung v. 4,5-Dinitro- in 4,5-Aminooxyphenanthrenchinon (Schmidt u. Leipprand) 39. — Übergänge von der Phenanthren- in die Fluorenreihe (Schmidt u. Bauer) 40.
Einw. von HNO_3 auf Fluorenon u. die Abkömmlinge der entstehenden Nitroderivv. (Schmidt u. Bauer) 43. — Einw. von Br auf Fluoren u. Fluorenon (Schmidt u. Bauer) 44. — Fluorenreihe (Ullmann u. v. Wurstemberger) 365.

Synthese von Derivv. des Fluorens u. des Diphenyls (Errera u. La Spada) 849.
Photoelektr. Verh. des Anthracens (Pochettino) 1785.
Mesophenylierte Anthracenderivv. (Liebermann u. Lindenbaum) 44. — Benzylidenderivv. des Anthrons oder Anthranols (Haller u. Padova) 138.
γ-Substituierte Anthracenderivv. (Guyot u. Staehling) 44. 47. 48. — Diphenyl-o-phenoxylendihydroanthracen (Ullmann u. Tscherniack) 366. — Derivv. des Oktohydroanthracens u. das Perhydroanthracen (Godchot) 367.
Studien in der Naphtacenreihe (Voswinckel) 241.
Anilinverbb. des 1,2-Anthrachinons u. ein neues Oxyanthrachinon (Lagodzinski) 1109. — Darst. eines Anthrachinonderiv. (Farbenfabriken) 1068*. — 1,4-Chinon des Anthracens (Dienel) 1255.
Darst. von Amino-, bezw. Alkylamino- u. Arylaminoanthrachinonen u. Derivv. (Farbenfabriken) 516*. — Diaminoanthrachinone (Noelting u. Wortmann) 1024. — Darst. der Urethane v. Nitroaminoanthrachinonen (Farbenfabriken) 1065*.
Darst. von Oxyanthrachinonmethyläthern (Farbenfabriken) 517*. — Konstit. der Alizarinmonomethyläther (Decker und Laube) 675. — Fixieren des Indanthrens (Kalle & Co.) 717*. — Redukt. der Oxyanthrachinone (Prud'homme) 938. — Konstit. der Alizarinäther (Decker) 939. — Darst. von α,β-Nitromethoxyanthrachinonen (Farbwerke) 1070*; v. p-Mono- u. p-Dichloranthrarufin (Wedekind & Co.) 1071*. — Einw. von NH_3 auf Alizarin (Scholl u. Parthey) 1747.
Darst. neuer Polyoxyanthrachinonsulfosäuren (Farbenfabriken) 519*; v. Anthrachinon-α-sulfosäuren (Farbenfabriken) 880*; eines zur Überführung in Hydrazine geeigneten Anthracenderivats (Farbenfabriken) 881*; von Anthrachinondi- u. -trisulfosäuren (Wedekind & Co.) 1719*. — Darst. grüner Farbstoffe der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 1125*. 1723*; von Farbstoffen der Anthracenreihe (Badische) 1202*.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Veränderungen des Brechungsvermögens von Glucosiden u. Eiweißkörpern durch Fermente, SS. etc. (Obermayer u. Pick) 242. — d-Glucosephloroglucin u. β-Glucosan (Vongerichten u. Müller) 748.
Saponine (Rosenthaler) 248. — Prulaurasin, ein HCN-lieferndes Glucosid der Blätter des Kirschlorbeers (Hérissey) 367. — Phrenosin u. Cerebron (Thierfelder) 467. — Zuckerkomponenten der Glucoside Solanin, Konvallamarin u. Scammonin (Votoček u. Vondráček) 676. — Solanin (Soldaini) 563; (Romeo) 939. — Oberflächenelastizität v. Saponinlsgg. (Shorter) 851. — Sapotoxin u. Sapogenin von Agrostemma Githago (Brandl) 1350.

Bitterstoffe.

Aloxanthin (Oesterle) 367.

Gerbstoffe.

Eutannin (Thoms) 1829. — Konstit. der Gerbstoffe (Nierenstein) 940.

Farbstoffe, natürliche.

Isohämateïn (d'Andiran) 467. — Neurämin (Gablin & Co.) 563. — Darst. von kaltlösl. Quebrachoextrakten aus wl. Extrakten (Lepetit, Dollfus & Gansser) 624*. — Brasilin u. Hämatoxylin (Herzig u. Pollak) 763.
Blutfarbstoffe. Herst. einer Oxyhämoglobinlsg. (Hendrikszoon) 166*. — Kristallisiertes Hämatin (Piettre u. Vila) 243. — Darst. von Doppelverbb. organ. SS. oder deren sauren Alkalisalzen mit Hämateïn u. Metalloxyden (Haack) 620*. — B. u. Zers. des Blutfarbstoffs (Küster) 1026. — Konstit. der Hämatinsäuren (Küster) 1433. — Blutfarbstoff (Buraczewski u. Marchlewski) 1748. — Konstitut. des Hämopyrrols (Küster) 1830. — Alkalibindungsvermögen des Blutfarbstoffs (Abel u. v. Fürth) 1888.
Flechtenstoffe. Flechten (Hesse) 1100. — Flechtenstoffe (Zopf) 1886.
Gallenfarbstoffe (Küster) 1498.
Verbb. unbekannter Konstitution. Juglon (Brissemoret u. Combes) 138. — Farbstoff im Safran (Decker) 569. — Jecorin (Waldvogel u. Tintemann) 1352. — Onocerin (Onocol) (v. Hemmelmayr) 1615. — Kristallis. Salze des Safranfarbstoffs (Pfyl u. Scheitz) 1786.

III. Heterocyklische Verbindungen.

Furfurangruppe.

Grignard-Synthesen in der Furfuranreihe (Hale, Mc Nally u. Pater) 851.
Arylaminderivv. des Furfurols und deren Umwandlung in Pyridinverbb. (Zincke u. Mühlhausen) 48. — Farbstoffe aus

Furfurol (Dieckmann u. Beck) 468. — Verbb. der Ferro-, Ferri- u. Kobalticyanwasserstoffsäure mit Furfurol und mit N-haltigen Körpern (Wagener u. Tollens) 853.

Thiophengruppe.

S-haltige Analoga der Indigogruppe (Friedländer) 1498. — Phenoxthin u. Naphtoxthin (Mauthner) 1786.

Pyrrolgruppe.

N-Phenylthioharnstoff-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester] (Bülow u. Sautermeister) 1026.

γ-Aminobutyraldehyd u. Pyrrolidin (Wohl, Schäfer u. Thiele) 446. — Hydrierung des Pyrrols mittels reduzierten Ni (Padoa) 1436.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Einw. v. SO_2Cl_2 auf Indol, Mono- u. Dichlorindol (Mazzara u. Borgo) 854.

Einw. v. Hippurylchlorid auf α-Methylindol (Fischer u. Kaas) 1749.

Darst. von Indoxyl etc. (Basler Chem. Fabrik) 514*; (Farbwerke) 617*. 720*; (Lilienfeld) 618*; (Badische) 1121*.

B. von Indigo aus Chinolin (Decker und Kopp) 677.

Reduktion v. Indigofarbstoffen (Badische) 106*. — Darst. kons. Indigweißsalkalilsgg. (Badische) 717*; einer Indigopaste (Badische) 1197*; v. Indigo, bezw. dessen Leukoverbb. (Badische) 1204*.

4-Dinitroindigo (Schwarz) 563. — Chlorierung von Indigo u. Homologen (Farbwerke) 1203*. — Darst. v. Chlorindigo (Farbwerke) 1203*; v. chlorierten Indigofarbstoffen (Farbwerke) 1204*. — Thioindigorot B (Wirther) 1353; (Erban) 1355.

Azole.

Pyrazolderivv. (Minunni) 139; (Minunni u. Lazzarini) 1353. — 5-Methyl-1-phenyl-3-oxyphenylpyrazol-4-carbonsäure u. ihr Lakton (Minunni u. Lazzarini) 1436.

Viskositätsbest. von wss. Antipyrinlsgg. (Schuyten) 368. — Synthet. Basen aus 4-Aminoantipyrin (Luft) 468. — Einw. v. $POCl_3$ auf Aldehyd- u. Ketobispyrazolone (Michaelis u. Zilg) 854. — Kondensationsrk. der Pyrazolone (Betti u. Mundici) 1701.

Phenylisoxazolon (Tingle) 49.

Darst. von Aminooxyderivv. des Phenylnaphtimidazols (Akt.-Ges. für Anilinfabrikat.) 797*.

Abbau des Histidins (Fränkel) 1616.

Kondensationsprodd. der Rhodaninsäure mit Aldehyden (Bargellini) 1436. 1438.

2-Aminothiazole und 2-Imino-2,3-dihydrothiazole. 2-Iminotetrahydrothiazole und 2-Amino-4,5-dihydrothiazole (Young u. Crookes) 868. 1027.

Endiminotriazole (Busch u. Mehrtens) 470.

Derivv. des Triazols (Manchot u. Noll) 140.

Tetrazolin (Ruhemann u. Merriman) 243. 478; (Ruhemann) 1660.

Pyrone und Pyrane.

Pyranreihe (Blaise u. Gault) 1105.

Dimethyldiacetylpyron und Konstit. der γ-Pyronverbb. (Palazzo u. Onorato) 244. — Elektrolyt. Leitfähigkeit der Verbb. des Dimethylpyrons mit Trichloressigsäure in Chlf.- u. in Bzl.-Lsgg. (Plotnikow) 868. — Synthesen einfacher Pyronone (Wedekind) 869. — Jodmethylat des Dimethylpyrons (Kehrmann u. Duttenhöfer) 1661. — γ-Oxypyron u. Derivv. (Peratoner) 1105. — Konstitut. des Maltols (Peratoner u. Tamburello) 1106.

Einw. v. Br auf Dimethylpyrondicarbonsäureester (Palazzo) 244. — Konstit. der Komensäure (Peratoner u. Palazzo) 1105; der Oxykomensäure (Peratoner u. Castellana) 1106.

Alkyläther der Pyromekonsäure (Peratoner u. Spallino) 1106.

Synthese des Morins (v. Kostanecki, Lampe u. Tambor) 1028. — Synthese des Gallaceteïns (Bülow u. Schmid) 1170.

Synthese des 2,2′,4′-Trioxyflavonols (Bonifazi, v. Kostanecki u. Tambor) 677. — Färbeeigenschaften des 3,2′,4′-Trioxyflavonols (v. Kostanecki, Lampe und Triulzi) 678.

2-(2,3,4-Trimethoxyphenyl-)4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] u. Derivv. (Bülow u. Schmid) 679.

Dinaphtylendioxyd (Neil) 1354.

Pyridingruppe.

Schmelzen u. Entmischen beim System: Methyljodid-Pyridin (Aten) 564. — Physik. Konstanten des Pyridins (v. Zawidski) 1702.

Kondensat. v. Aldehydcollidin u. α,γ-Lutidin mit Aldehyden (Langer) 51; des α,γ,α'-Trimethylpyridins mit Benzaldehyd (Koenigs u. v. Bentheim) 192. — Einw. des Formaldehyds auf α-Pikolin (Lipp u. Zirngibl) 1354. — Synthese v. Pyridinbasen aus gesätt. Aldehyden u. NH_3 (Tschitschibabin) 1438. — Reziproke sterische Beeinflussungen (Meyer) 556.

Einw. von Diazomethan auf Pyridone u. Oxypyridincarbonsäuren (Meyer) 557. —

Pyridone aus Pyromekonsäure u. Maltol (Peratoner u. Tamburello) 1106. — Esterifizierung des γ-Pyridons mit Diazokohlenwasserstoffen der Fettreihe (Peratoner u. Azzarello) 1489.
α'-Methyl-α-pyrophtalon (Scholze) 194.
Hydrierte Pyridinaldehyde (Wohl, Herzberg u. Losanitsch) 446. — Freie Aminoaldehyde (Wohl u. Losanitsch) 448.
B. unvollständ. hydrierter Pyridine (Tschitschibabin) 49.
Tetrahydroaldehydcollidin (Koenigs und Bernhart) 198. — Darst. von reinem Piperidin (Vorländer u. Wallis) 1533. — Oxybenzylpiperidine u. Dibrom-p-oxypseudocumylaniline (Auwers u. Dombrowski) 1611. — Kondensat. von Acetondicarbonsäureestern mit Benzaldehyd (Petrenko-Kritschenko u. Zonew) 1749.
Konstit. der Cyaninfarbstoffe (Book) 50. — B. von Pyridinfarbstoffen aus Furfurol (König) 869. — Einw. von Pyridin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol (Reitzenstein u. Rothschild) 1788.

Chinolingruppe.

Kondensationen von p-Methylchinaldin mit aromat. Aldehyden (Gasda) 50; von o-Methylchinaldin mit Aldehyden (Hoffmann) 52. — Verh. der Nitrochinaldine gegen Aldehyde (Schmidt) 58. — Darst. sensibilisierend wirkender Farbstoffe (Farbenfabriken) 1557*.
Carbostyril als Absatz im Schlempeofen (v. Lippmann) 56.
β-Phenylcinchoninsäure (Hübner) 1356.
Darst. von Azofarbstoffen der Chinolinreihe (Badische) 109*.
Konstit. der Cyaninfarbstoffe (König) 768.
Darst. sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaninreihe (Farbwerke) 799*. 1127*; von Chinolinfarbstoffen (Besthorn) 1856*.
Triboluminescenz in der Akridinreihe (Morgan) 56. — Oxyakridine (Ullmann und Fitzenkam) 56. — Synthesen von Aminonaphtakridinen (Ullmann u. Bühler) 58; von Phenylakridinderivv. (Ullmann u. Ernst) 681. — Oxychinakridin u. Phlorchinyl (v. Niementowski) 857. — Einw. von Aminen auf quartäre Salze der Phenylakridincarbonsäure (Decker u. Schenk) 1028. — Methylderivv. des 9-Phenylakridins (Schmid u. Decker) 1257. — Derivv. des 9-Phenylakridins (Dunstan u. Oakley) 1357. — Halogenderivv. des 9-Phenylakridins (Dunstan u. Oakley) 1358. — Methylierung des Chrysanilins (Dunstan u. Hewitt) 1382.

Pflanzenalkaloide.

Betrachtung der Alkaloide in pharmazeut. Schulen (Puckner) 244. — Alkaloide von Anagyris foetida (Goefsmann) 1365. — Alkaloidchemie (Spiegel) 1662.
Sparteïn (Moureu u. Valeur) 59. 244. 245. 246. — Nikotin (Ratz) 474. — Cytisin (Freund u. Horkheimer) 1171. — Halogenalkylate des Sparteïns (Scholtz) 1358.
Skopolamin u. Skopolin (Schmidt) 141. — Wrkg. von Br auf Cocain (de Jong) 765. — Cocainformiat (Vigier) 765. — Tropeïne (Jowett u. Hann) 1617.
Strahlung des Chininsulfats (Kalähne) 59. — Rk. zwischen Chromsäure u. Chinin im Lichte (Goldberg) 1698. — Salze des Alkaloids Chinonamin (Howard u. Perry) 564. — Strychninoxyd (Mattisson) 1030.
Darst. der Bromalkylate des Morphins (Riedel) 515*. — Konstit. des Morphins (Halle) 565; (Pschorr) 1500. — Darst. von Bromalkylaten der Morphinalkyläther (Riedel) 619*. — Spaltung des Thebains durch Benzoylchlorid (Pschorr u. Haas) 683. — Umwandlung von α- in β-Methylmorphimethin. Kristallograph. Verh. beider Isomeren (Pschorr, Roth u. Tannhäuser) 684. — Darst. ll. haltbarer Alkylapomorphiniumsalze (Riedel) 1067*. — Verwandl. des Thebains in Codeïn (Freund) 1178. — Löslichkeit von Apomorphinhydrochlorid (Dott) 1440. — Überführung des Thebains in Codeïnon u. Codeïn (Knorr) 1662. — Abbau des Oxycodeïns durch erschöpfende Methylierung (Knorr u. Schneider) 1663.
Mydriatisch wirkende Alkaloide der Daturaarten (Schmidt) 1359.
Kristallines Alkaloid von Calycanthus glaucus (Gordin) 59. — Hordenin (Léger) 565. 941. 1618. — Darst. eines sich nicht verfärbenden Salzes des Eserins (Merck) 619*. — Abbau von Epinephrinhydrat (Abel u. Taveau) 765. — Konstit. des Adrenalins (Friedmann) 1618.

Azine.

Darst. blauer, beizenziehender Oxazinfarbstoffe (Farbwerke) 620*. — Oxazin- u. Thiazinfarbstoffe (Hantzsch) 685; (Hepp) 1080.
Darst. grünblau bis gelbgrün färbender Farbstoffe der Gallocyaninreihe (Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co.) 1202*.
Konstitution der Thionin- u. Azoxinfarbstoffe (Kehrmann) 1258; (Hantzsch) 1667. — Thiazine (Gnehm u. Kaufler) 1359.
Methylenazur (Kehrmann) 1667.

Phtalazine (Lieck) 246. — 1-Isobutylphtalazin (Wölbling) 247.
Darst. cykl. Harnstoffe (Pyrimidine) (Merck) 300*. 1809*. 1810*. — 2,5-Diamino-6-oxypyrimidin (Johnson u. Johns) 870. — Überführung von 5-alkylierten Diamino-oxy- u. Triaminopyrimidinen in Barbitursäurederivate (Merck) 515*. — Darst. v. 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidinen (Merck) 618*. — Einw. von Aldehyden auf o-Diamine der Pyrimidinreihe (Traube und Nithack) 686. — Nitrierung des Trimethyluracils (Behrend u. Hufschmidt) 751. — Kyanalkine genannte trimol. Nitrile (v. Meyer) 941. — Darst. von am C dialkyliert. 2,4-Diimino-6-oxypyrimidinen (Merck) 1199*; von Dialkyloxypyrimidinderivv. (Farbenfabriken) 1200*; von Pyrimidinpräparaten (Merck) 1809*. — 5-Jodpyrimidinderivv.; 5-Jodcytosin (Johnson u. Johns) 1889.
Darst. von 6-Brom-4-ketodihydrochinazolinen (Bogert u. Hand) 948. — Chinazoline aus o-Amino-m-xylyl-p-toluidin (v. Walther u. Bamberg) 1260. — 5-Amino- u. 5-Amino-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin (Bogert u. Chambers) 1861.
Einw. von 2,5-Dimethylpyrazin auf Aldehyde (Franke) 55.
Piperazinbensoat u. -salicylat (Astruc) 1262.
Darst. von Diaminodinaphtazinen (Farbwerke) 619*.
Phenosafranine (Barbier u. Sisley) 60. — Kondensation von Flavindulin mit Methylenverbb. (Bargellini) 859.
Einw. von Chinonen auf o-Diamine, o- u. m-Nitroanilin u. 2-Nitro-p-toluidin (Leicester) 1262.
Kondensation von Aldehyden mit s-Dihydrotetrazinen (Stollé) 1174; von Succinylobernsteinsäureestern mit Amidinen (Bogert u. Dox) 1703.
Synthese u. Abbau eines dem Dimethylpiperazindichlormethylat kernhomologen Achtringes (Knorr u. Roth) 1664. — Polymerisation des γ-Chlorpropylpiperidins zu einem Achtring (Hörlein und Kneisel) 1666.

Eiweifskörper.

Abscheidung genuiner Proteïne aus ihren Legg. u. Trennung von Salzen, Extraktivstoffen etc. (Farbwerke) 111*. — Eiweifschemie und -physiologie (Abderhalden) 248. — Einw. der Milchsäure auf Kaseïn u. Parakaseïn (Laxa) 249. — Columbin aus dem Eiweifs d. Taubeneier (Panormow) 372. — Globulin (Mellanby) 372. — Albumine aus dem Eiweifs der Enteneier (Panormow) 372. — Eiweifskörper aus dem Blutserum der Kühe (Maximowitsch) 373. — Elektr. Ladung v. Eiweifs (Pauli) 376. 572. — Eiweifspeptone (Stookey) 566. — Hydrolyse des Eiereiweifses (Adensamer u. Hoernes) 566. — Gehalt d. Kaseïns an Glykokoll u. Alanin (Skraup) 567. — Gelatine (Skraup u. Heckel) 568. — Kyrine (Skraup u. Zwerger) 568. — Kolloidale Lsg. Die Globuline (Hardy) 688. — Spaltungsprodd. der Proteosen (Levene) 766. — Abspaltung des P aus Kaseïn durch Fermente u. Alkali (Plimmer u. Bayliss) 766. — Ist Protagon ein Gemisch oder eine chem. Verb.? (Posner u. Gies) 767. — Rohgluten (Norton) 859. — Adsorption v. Eiweifskörpern (Landsteiner u. Uhlirz) 1175. — Aminosäuren, Polypeptide u. Proteïne (Fischer) 1268. — Fällung des Eieralbumins durch Na_2SO_4 (Guerrini) 1362. — Nukleïnsäure der Niere (Mandel u. Levene) 1363. — Kohlehydratgruppe des Milznukleoproteïds (Levene und Mandel) 1363. — Kaseïnsalze (Long) 1703. — Zus. des Kaseïns aus Frauen-, Kuh- u. Ziegenmilch (Abderhalden u. Schittenhelm) 1750. — Monoaminosäuren d. Legumins (Abderhalden u. Babkin) 1750. — Einfachste Eiweifskörper (Kossel) 1176. 1621. — Pyrimidinbasen der aus Fischeiern gewonnenen Nukleïnsäure (Mandel u. Levene) 1790. — Polymerisation von Globulin (Taylor) 1790. — Darst. salzartiger Cu-Verbb. von Eiweifsspaltungsprodd. (Kalle & Co.) 1809*. — Ultramikroskop. Unterss. über Eiweifs, organ. Farbstoffe, über deren Verb. und die Färbung organ. Gewebe (Raehlmann) 1832. — Globulin der Blutkörperchen, der Muskelfasern u. des Eidotters der Vögel (Morochowitz) 1833. — Mykonukleïnsäure aus Hefe (Boos) 1833.
Verh. tier. Leimstoffe gegen Salzlsgg. u. Säure (Sadikow) 475. — Zus. der im Dunkeln unl. gewordenen Dichromatgelatine (Lumière u. Seyewetz) 568. — Spaltung der Gelatine (Levene u. Wallace) 1363. — Quellung v. Gelatine in Salzlsgg.; Quellungskurven in Elektrolyten (Ostwald) 1553. — Koagulierende Wrkg. der Kolloide (Dreaper u. Wilson) 1621.
Thymusnukleïnsäuren (Steudel) 142. — Kristallin. Harnalbumose (Grutterink u. Weevers de Graaff) 476.

V. Physiologische Chemie.

Wrkg. verd. Lsgg. auf lebende Zellen (Bokorny) 61. — Verh. der Metalle der Cu-Gruppe gegen Zellen der niederen Pflanzen (Bokorny) 62. — Physiolog. Chemie (Schulz) 373. — Eigenschaften der Kolloide u. dynam. Erklärung der Zellteilung (Gallardo) 690. — Intrazellulare kolloide Salze (Osborne) 1272.

Pflanzenchemie.

Botan. Mikrochemie (Richter) 194.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Verholzung (Linde) 1364. — Unterss. mittels Ultramikroskops (Gaidukov) 1554. 1834.

Unl. Alkaliverbb. in Pflanzengeweben (Berthelot) 142; in humosen Substanzen (Berthelot) 476; in Eichenblättern (Berthelot) 767; in dem Stamm u. d. Rinde der Eiche (Berthelot) 859. — Asche von Korkholzabschabsel (Mastbaum) 569. — Fe-Gehalt des Spinats (Serger) 1668.

Ggw. der Saccharose in der Scammoniawurzel (Requier) 148. — Nachw. der Pentosen u. Methylpentosen in der Scammoniawurzel (Requier) 249. — Kohlenhydrate der Flechten (Ulander u. Tollens) 860. 1030. — Wachs auf der Rinde von Jastropha curcas (Sack) 1106.

Öl von Arbutus Unedo (Sani) 373. — Surinfett (Lewkowitsch) 569. — Fettes Öl der Samen von Manihot Glaziovii (Fendler u. Kuhn) 768. — Verh. von Pflanzenölen gegen das polarisierte Licht (Rakusin) 861. — Fett in den Palmfrüchten von Surinam (Sack) 1106. — Mucunaöl (Van den Driessen Mareeuw) 1176. — Samen u. Öl von Moringa pterygosperma (Van Itallie u. Nieuwland) 1894.

Zus. von Lecithinen (Wintgen u. Keller) 1365. — Pflanzl. Lecithine (Winterstein u. Hiestand) 1704.

Samen u. Öl der Vogelbeeren (Van Itallie u. Nieuwland) 1893. — Sind Vogelbeeren giftig? (Van Itallie) 373.

Mistelkautschuk (Fendler) 250. — Einw. des arab. Gummis auf Morphin (Firbas) 374. — Tinomiscium Miers in Menispermaceen (Maheu) 374. — Heerabol-Myrrha (Tschirch u. Bergmann) 477. — System der Sekrete (Tschirch) 1668. — Surinamscher Kopaivabalsam (Van Itallie u. Nieuwland 1893.

Gehalt vegetabil. Eiweifskörper an Glutaminsäure (Osborne u. Gilbert) 1176.

Kristalle in Herba Conii (Tunmann) 478. — Carotinkristalle (Tunmann) 478. — Farbstoffe d. Diatomeen-Chromatophoren (Kohl) 1669.

Rinde u. Gummi der Gerberakazie (Stahlmann) 769. — Unters. von Mangrove, Manbarklak, Oemabarklak, Krappa u. Cassia florida auf gerbstoffhalt. Prodd. (Sack) 1106. — Quebrachogerbstoff (Nierenstein) 1893. — Barbatimaorinde (Paefsler) 1894.

B. u. quantitative Schwankungen des HCN-liefernden Prinzips des schwarzen Holunders (Guignard) 374. 1273. — HCN-liefernde Bohne, Phaseolus lunatus L. (Guignard) 1273. — Giftigkeit der bitteren Mandeln unter der Einw. der Wärme (Velardi) 1030. — Nachweis von durch Emulsin hydrolysierbaren Glucosiden in den Pflanzen (Bourquelot) 1622.

Malzdiastase (Kleemann) 62. — Chem. Oxydasen, die in Ggw. von H_2O_2 wirksam sind (Baudran) 143. — Wrkg. des Ricins auf Lecithin (Pascucci) 479. — Einfluss der Rk. des Mediums auf die Aktivität der Diastasen (Fernbach) 861. — Antilipase (Bertarelli) 1177. — Japanlack (Tschirch u. Stevens) 1272; (Stevens) 1272. — Enzymwrkg.: Lipase (Nicloux) 1556. — Oxydasen (Kastle) 1554. — Wrkg. von Ozon u. anderen oxydierenden Agenzien auf Lipase (Kastle) 1555. — Syeochymase oder das Labferment der Ficus carica (Chodat u. Rouge) 1622. — siehe auch Katalyse S. VII sowie tierische Enzyme S. XXXII.

Cinchonarinden (Howard) 1031.

Heil- u. Nutzpflanzen Brasiliens (Peckolt) 250. 769. — Tokayer Trockenbeeren (Krámszky) 251. — Giftige Pilze (Utz) 252. — Raphia Ruffia, eine wachsliefernde Palme (Jumelle) 374. — Äthusa Cynapium (Power u. Tutin) 479. — Papaverarten (Pavesi) 690. — Bestandteile von niederländ.-indischen Fruchtarten (Boorsma) 1107. — Java-Erbsen (Kohn-Abrest) 1273. — Pektinstoffe in der Traube u. die Qualität des Weins (Müntz u. Lainé) 1274. Bestandteile des Wapaholzes (Tarbouriech) 1366. — Unters. der Früchte von Sapindus Rarak DC. (May) 1366. — Zus. des Samens der Zuckerrübe (Strohmer u. Fallada) 1440. 1834; (Stoklasa) 1834. — Rinde

von Pithecolobium bigeminum Mart. (Rosenthaler) 1440. — Argemonesamen (Bloemendal) 1556. — Bananenbast (Zimmermann) 1790.

Pflanzenphysiologie.

Elektr. Widerstand an lebenden Bäumen (Dorn) 194. — Erfrieren der Pflanzen (Mez) 570. — Stoffumwandlungen in den Blättern v. Acer Negundo (Schulze) 570.
Keimung der Ricinussamen (Green, Jackson) 144. — Keimung der Moossporen in ihrer Beziehung zum Lichte (Treboux) 144. — Einw. der Al-Salze auf die Keimung (Micheels u. De Heen) 480. — Keimung der Getreidekörner (Effront) 509. — Einfluſs der Nährsalzimprägnierung auf die Keimung der Samen (Kamberský) 570. — Physiologie des Pollens (Jost) 944. — Konservieren des Keimvermögens (Mayer) 1031. — Nährsalzimprägnation (Köck) 1884.
Mosaikkrankheit des Tabaks (Hunger) 144. — Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln als physiolog. Prinzip (Fischer) 145. — Chem. Wrkg. der stillen elektr. Entladung (Löb) 1556. — Zus. u. Stoffwechsel der Keimpflanzen (Schulze) 1704.
Zers. der Pflanzen (Rossi u. de Grazia) 68. — Tuberkelkrankheit d. Ölbaums (Schiff-Giorgini) 64.
Atmung der Blüte (Maige) 480. — B. der Atmungsenzyme in Abhängigkeit vom Entwicklungsstadium der Pflanzen (Palladin) 1441. — B. des Atmungsenzyme in verletzten Zwiebeln von Allium cepa (Krasnoselsky) 1622. — Arbeit der Atmungsenzyme der Pflanzen (Palladin) 1705.
Organ. SS. als Kohlenstoffquelle bei Algen (Treboux) 770.
Hygroskopizität als Ursache der physiol. Fernwrkg. (Errera) 1894. — Banane (Bailey) 1895. — Assimilation v. CO_2 in grünen Pflanzen (Usher u. Priestley) 1441.
Zus. der in Pflanzen zirkulierenden Fll. Änderungen des N in den Blättern (André) 480. — Variationen der H_3PO_4 u. des N in den Säften der Blätter von Pflanzen (André) 690. 1623. — Oxalsäurebildung durch Aspergillus niger (Wehmer) 1275. — Stengelbildung bei Schoſsrüben u. Wanderung des Zuckers in der Rübe (Strohmer u. Briem) 1455. — Säureausscheidung bei Wurzeln u. Pilzhyphen (Kunze) 1557. — B. u. Verteilung der Terpenverbb. beim süſsfrüchtigen Orangenbaume (Charabot u. Laloue) 1623.
Wrkg. der Kupferkalkbrühe auf die Pflanze (Ewert) 944. — Veränderungen in der Zus. eſsbarer Pflanzen nach dem Pfropfen (Laurent) 945. — Einw. der CO_2 auf das latente Leben getrockneter Samen (Becquerel) 1500. — Veränderungen an Pflanzen durch gasförm. Emanation der Fabriksanlagen (Brizi) 1557. — Wrkg. des Cu auf die Pflanze (Aderhold) 1557. — Äuſsere Giftigkeit v. NaCl u. ihre Hemmung durch andere Salze (Osterhout) 1790.
Entw. der grünen Pflanzen im Licht ohne CO_2 in einem Amide enthaltenden Nährboden (Lefèvre) 145. 252. 771. — Wrkg. v. Röntgen- u. Ra-Strahlen auf pflanzl. Gewebe u. Zellen (Koernicke) 145. — Einw. des Lichtes auf keimende Gerste u. Grünmalz (Bode) 509; auf die Entw. der Zuckerrübe (Strakosch) 1455.
Einfluſs des Zeitpunktes der Dest. u. der Bastardierung auf die Zus. äth. Öle (Birckenstock) 1895.

Tierchemie.

Filtration von Kristalloiden u. Kolloiden, speziell der Hämolysine, durch Gelatine (Craw) 1442.

Bestandteile des Tierkörpers.

Viskosität des Blutes (Beck u. Hirsch) 252; (Heubner) 252; (Burton-Opitz) 1834. — Verhalten der roten Blutkörperchen zum Wechselstrom (Drschewetzky) 252. — Wrkg. der CO_2 auf Blut (v. Korányi u. Bence) 875. — Glucuronsäure der Blutkörperchen (Lépine u. Boulud) 691. — Unters. des Blutes im Wochenbett; Theorie der Hämagglutinine (Schenk) 771. — Biologie der Schwangerschaft (Freund) 771. — Die Rk. des Blutes eine Funktion der Ernährung (Gautrelet) 1275. — Postmortale Blutveränderungen (Morawitz) 1275. — Best. der Blutmenge beim Menschen u. Tier mittels Hämatokriten (Kottmann) 1876. — Wrkg. des Chinins auf den Blutfarbstoff (Marx) 1443. — Kern der Blutkörperchen der Vögel (Piettre u. Vila) 1558. — Zus. des Reststickstoffs im Blute u. in serösen Fll. (Neuberg u. Strauſs) 1558. — Blutgerinnung (Loeb) 1669. — V. v. Albumosen im n. Hundeblut (Kraus) 1706. — Blutbasizität beim gesunden u. kranken Menschen (v. Rzentkowski) 1884.
Löslichkeit der Harnsäure in Blutserum (Taylor) 861. — Antilabwrkg. d. Blutserums bei niederen Tieren (Sellier) 945. — Präzipitine der Schlangenantikörper und -antisera (Hunter) 252.

Beziehungen zwischen Bakterienagglutination u. Ausflockungserscheinungen d. Kolloide (Porges) 375. — Beeinflussung des hämolyt. Komplements durch Agglutination u. Präzipitation (Klein) 481.
Hämolysinbildung (Bang u. Forssman) 481. — Sind die hämolyt. Immunkörper od. die Komplemente Katalysatoren, also Fermente? (v. Liebermann) 1177.
Giftigkeit der Samenfl. u. der Prodd. der Genitaldrüsen (Loisel) 145. — Ist die Thymusdrüse beim Frosch ein lebenswichtiges Organ (Hammar) 145. — Ggw. v. Glucose in der Hydroceleflüssigkeit (Patein) 1107.
Milz u. Gallensekretion (Paulesco) 146.
Transplantation der Nebenniere (Busch u. Van Bergen) 1558. — Cholesterin aus Gehirn (Rosenheim) 1275; (Tebb) 1276.
Einw. des Chloralhydrats auf die Herzbewegung (Rohde) 253. — Wrkg. des Strychnins auf das Kalt- u. Warmblüterherz (Igersheimer) 253. — O-Absorption u. -Konsumption durch das Gewebe des Herzens (Martin) 1177.
Animal. Fette (Schneider u. Blumenfeld) 571. — Jecorin (Meinertz) 195; (Siegfried u. Mark) 482. — Patholog. Glykogenablagerungen (Lubarsch) 771.
Organeiweifs (Pohl) 253; u. Nahrungseiweifs (Friedemann) 1624. — Fällung des Serumglobulins im Blutserum (Huiskamp) 482. — Eidotter (Hugounenq) 572. — Mucinartige Substanz im Humor acqueus des Ochsen (Cavazzani) 861. — Fällungen von Eiweifs durch andere Kolloide; Beziehungen zu Immunkörperrkk. (Friedemann) 1624. — B. v. Immunpräsipitinen durch chem. veränderte Eiweifskörper (Obermayer u. Pick) 1791.
Methylguanidin der Muskeln (Gulewitsch) 1750. — Verteilung des Glykogens in den Pferdemuskeln (Hefelmann u. Maus) 1292.
Einfluſs von Neutralsalzen auf Färbbarkeit u. Fixierung des nervösen Gewebes (Mayr) 572. — Einfluſs der Elektrolyten auf die Färbung des Gewebes durch Jodeosin u. Methylgrün (Robertson) 1791.
Verbrennungswärmen u. Zus. der Knochen bei Meerschweinchen (Tribot) 1558.
Gewinnung von Aminosäuren aus n. Harn (Embden u. Reese) 483. — Chromogen d. Skatolrots (Maillard) 484. — Skatol u. p-Dimethylaminobenzaldehydrk. des Urins (Herter) 862. — V. u. Nachweis freier Aminosäuren im Harne (Forssner) 945. — Gleichgewicht in Phosphatlsgg. (Henderson) 1031. — Bezieh. des NH_3 zum Gesamt-N im Urin; Acidosis (Schittenhelm u. Katzenstein) 1276. — Gehalt des n. Menschenharns an Aminosäuren (Abderhalden u. Schittenhelm) 1751. — Aminosäuren im Harn (Samuely) 1752. — Indikanhalt., grüngefärbter Harn (Reichardt) 1835.
Verteilung der Chloride in Nervenzellen u. -fasern (Macallum u. Menten) 772. — Degeneration des Nervengewebes (Koch u. Goodson) 1031.
Gröſste in der Magenwand einer Leiche gefundene As-Menge (Schoepp) 1107.
Aktivierung des Pankreassaftes durch Ca-Salze (Delezenne) 64. 146. — Einfluſs des A. auf die Verdauungsfermente des Pankreassaftes (Gizelt) 484. — Anpassung des Pankreas an Laktose (Plimmer) 1276. — Einfluſs des Pankreassaftes auf den Blutdruck etc. (Mazurkiewicz) 1706.
Gehalt der Eiweifskörper der Milch an Glykokoll (Abderhalden u. Hunter) 1752.
Speichelsekretion u. Abhängigkeit v. der physikal. Beschaffenheit der Nahrungsmittel (Scheuert u. Illing) 862. — Anpassung der Speichelsekretion an die Nahrung (Neilson u. Terry) 1178. — Erepsin (Cohnheim) 1367. — Choleratoxin u. Antitoxin (Brau u. Denier) 1367.
Fermente d. Kaseïns (Mazé) 64. — Nuklease (Sachs) 146. — Identität v. Pepsin Chymosin (Sawjalow) 146. — Angenommene Ovulase der Spermatozoen (Pizon) 147. — Mäſsigender Einfluſs der Katalase auf die durch Organextrakte hervorgerufenen Oxydationen (Battelli u. Stern) 124. 254. 575. — Wrkg. des Invertins in einem heterogenen Medium (Henri) 484. — Pankreassteapsin u. Reaktionsgeschwindigkeit der Fettspaltung durch Enzyme (Kanitz) 485. — Fermentwrkg. u. -verlust (Reichel u. Spiro) 572. — Anormales Verhalten v. durch Papain hervorgerufenen Proteolysen (Delezenne, Mouton u. Pozerski) 573. — Labungsvorgang (Reichel und Spiro) 573. 1276. — Blutkatalasen (Van Itallie) 691. 1032. — Hemiparasitismus des Rhacodium cellare Pers. (Peglion) 772. — Reduktasen der Kuhmilch (Seligmann) 772. — Identität des Trypsinogens u. der Enterokinase bei Wirbeltieren (Hamill) 773. — Antifermente (Beitzke u. Neuberg) 1107. — Enzymolog. Notizen (Euler) 1107. — Fermente der Placenta (Charrin u. Goupil) 1178. — Gift u. N-halt. Substanzen des Speicheldrüsensekrets der Kephalopoden (Henze) 1443. — Proteolyt. Ferment des Pylorus- u. des Duodenalsaftes (Abderhalden u. Rona) 1752. — siehe auch: Katalyse, S. VII; sowie: pflanzliche Fermente, S. XXX.

Komplementoide (Sachs) 377. — Antiamboceptorwrkg. (Ehrlich u. Sachs) 378. — Zusammenwirken normaler u. immunisatorisch erzeugter Amboceptoren bei der Hämolyse (Sachs) 378. — Wrkg. fluoreszierender Stoffe auf Toxine (Jodlbauer u. v. Tappeiner) 577. — Ätiologie d. primären Verbrennungstodes (Pfeiffer) 773. — Schutz der Eingeweidewürmer u. ihr Verh. zu den Beziehungen zwischen Enterokinase u. Trypsin (Hamill) 774. — Einw. des Labferments auf Kaseïn (Petry) 1032. — Wiedergewinnung von Toxin aus seiner Antitoxinverb. (Morgenrot) 1277. — Dissociat. bei der Toxin-Antitoxinverb. (Otto u. Sachs) 1706. — Verhalt. einiger Polypeptide gegen Organextrakte (Abderhalden u. Teruuchi) 1758.

Gehalt des menschl. Kotes an P- bezw. S-haltigen Substanzen (v. Oefele) 290. 1754.

Ergüsse in Körperhöhlen (Meyer) 485.

Zus. des Colostrums (Winterstein u. Strickler) 946.

Tierphysiologie.

Temperatureinfluſs auf Lebensprozesse (Abegg) 65. — Experiment. Parthenogenese (Delage) 379. — Biologie v. Convoluta roscoffensis Graff. (Führer) 774.

Einfluſs der Salze, die innig mit Eiweiſskörpern u. diastat. Stoffen verbunden sind, bei der Proteolyse (Malfitano) 147. — Rolle des Lecithins bei der Sublimathämolyse (Sachs) 379. — Intravitale Beeinflussung autolyt. Vorgänge im Körper (Heile) 774.

B. des Hämoglobins beim Embryo (Hugounenq u. Morel) 147. — Wassergehalt des Ovarialeies auf verschiedenen Entwicklungsstufen (Wetzel) 774. — Hämatogen u. B. v. Hämoglobin (Hugounenq u. Morel) 1444.

Fütterung mit künstl. Nahrung (Falta u. Noeggerath) 254. — N-haltige Süſsstoffe (Sternberg) 380. — Bedeutung des Asparagins und der Milchsäure für den Pflanzenfresser (Kellner) 574. — Ernährung mit Eiweiſs und Glykogenanalyse (Pflüger) 1033. — Einfluſs der Nahrung auf das Wachstum und die Ernährung. Zus. einiger Nahrungsstoffe (Watson u. Hunter) 1277. — Best. des Brennwertes der Nahrung (Fisher) 1559.

Atmung der Fische (Van Rynberk) 254. 774. — Assimilation von CO_2 durch Schmetterlingspuppen (v. Linden) 380. — Apnoe u. CO_2-Gehalt der Atmungsluft (Weil) 1367. — NH_3 in der Exspirationsluft u. im Blute (Piccinini) 1501.

Vermehrung der Blutkörperchen in der Höhe (Guillemard u. Moog) 380. — Blutgerinnung und Hirudinwrkg. (Schittenhelm u. Bodong) 862. — Resistenz gg. O-Mangel u. deren Erhöhung (Packard) 1032. — Blutverlust bei der Menstruation (Hoppe-Seyler) 1367. — Blutkoagulation (Nolf) 1792.

Nachweis des Überganges v. Nahrungsfett in die Milch durch Jodfettfütterung (Gogitidse) 1367.

Rk. eines Harnes (Grübler) 485. — Harnmenge (Lamy u. Mayer) 574. — Acetonurie nach Chlf.- und Ätheranästhesie (Baldwin) 862. — Einfluſs der Nahrung auf den urolog. Koeffizienten (Desgrez u. Ayrignac) 1559; des Nahrungsregimes u. der Muskelarbeit auf die Harnacidität (Vosárik) 1577.

Physiologie und Pathologie der Nierenfunktionen (Weber) 254. — Filtration an tier. Membranen (Filehne u. Biberfeld) 486.

Theorie der HCl-Absonderung (v. Rhorer) 148. — Speichelsekretion u. Verdünnung des Mageninhalts (Kress) 255. — Magensekretion (Edkins) 1278.

Wrkg. von Muskarin auf das Froschherz (Loewi u. Ishizaka) 65. — Sekretorische Funktion der Parotis beim Menschen (v. Zebrowski) 65. — Einfluſs v. Elektrolyten auf die Frequenz des Herzschlags (Robertson) 380. — B. v. Zucker in der isolierten Leber (Iwanow) 574. 1033. — Absorption der Proteïne durch den Darmkanal (Cathcart und Leathes) 774. — Einfluſs des A. auf die sekretorische Tätigkeit der Pankreasdrüse (Giselt) 862. 1559. — Die Leber als Vorratskammer f. Eiweiſsstoffe (Seitz) 1033. — Fibrinogene Funktion der Leber (Gautier, Doyon und Morel) 1559. — Acetonbildung in der Leber (Embden u. Kalberlah) 1670; (Embden, Salomon u. Schmidt) 1670. — Beeinflussung des Augendruckes durch Extrakte chromaffinen Gewebes (Adrenalin) (Kahn) 1706. — Sauerstoffspeicherung (Winterstein) 1707.

Papayotinverdauung (Kutscher und Lohmann) 195. — Resorption des Lecithins aus dem Darmkanal (Slowzow) 575. — Kaumittel in der stomakalen Therapie (Meunier) 692. — Verdauung des Pferdes bei Maisfütterung (Scheunert u. Grimmer) 946. — Physiologie des Verdauungstraktes der Elasmobranchier (Sullivan) 1033. — Digestion der Pflanzenfresser (Bergman) 1108. — Bedeutung der Zellulose im Haushalte des Menschen (Lohrisch) 1368. — Bedeutung der Gallensäure für die Fettverdauung (v. Fürth u.

Schütz) 1707. — Ausnutzung von Eiweifsklystieren (Pfeiffer) 1707. — Eiweifsabbau im Verdauungskanal (Loewy) 863. (London) 1755.
Bedeutung überreichlicher Eiweifsnahrung für den Stoffwechsel (Schreuer) 66. — Einfluſs groſser Höhen auf den Stoffwechsel (Guillemard u. Moog) 148. — Nukleïnstoffwechsel (Schittenhelm) 195. — Wrkgg. der Fütterung v. Hirnanhang (Thompson u. Johnston) 255. — Kreatininausscheidung beim Menschen (Van Hoogenhuyze und Verploegh) 486. — Zers. der Harnsäure durch die Organe des Säugetiers (Almagia) 575. — Absorptionsvermögen der Knorpelsubstanz für Harnsäure (Almagia) 576. — Zers. der Harnsäure durch menschl. Nierengewebe (Pfeiffer) 576. — Verh. der Erdalkalien bei Stoffwechselverss. mit Kasein u. Edestin (Marcuse) 775. — Stoffwechselverss. bei abstinierenden Geisteskranken (Rosenfeld) 775. — Ausscheidung N-haltigen Materials durch die Haut (Benedict) 863. — Kreatininausscheidung u. Wechsel der Nahrung (Koch) 1033. — Herkunft des Zuckers im Pankreasdiabetes von Hunden (Mohr) 1278. — Rolle des Pankreas bei der Verdauung u. Resorpt. der Kohlehydrate (Lombroso) 1278. — Zuckerbildung aus Eiweifs (Mohr) 1278. — Beziehungen der Fette u. Fettsäuren zur Zuckerbildung (Mohr) 1279. — Kreatin- und Kreatininausscheidung beim Menschen (af Klercker) 1279. — Glykolyse (Cohnheim) 1368. — Wrkg. der Zufuhr von W. auf die N- u. Cl-Ausscheidung im Harn (Heilner) 1369. — Abbau der Eiweifskörper in der Leber (Toepfer) 1707. — Eiweifsassimilation im tier. Organismus (Abderhalden und Rona) 1755. — Einfluſs v. $BaBr_2$ und $RaBr_2$ auf den Eiweifsstoffwechsel (Berg u. Welker) 1792; einer Kreosot-Formaldehydverb. auf den Stoffwechsel (Bickel u. Pincussohn) 1835.
Entstehung von Fett aus Kohlehydraten (Rosenfeld) 692. — Urobulin (Fischler) 1755. — Adrenalinsekretion (Ehrmann) 1835.
Art der Giftwrkg. der HCN (de Dominicis) 66. — Wrkg. sek. Amine der Fettreihe u. ihre Beeinflussung durch Einführen von Atomkomplexen (Hildebrandt) 255. — p-Phenylendiamin (Blau) 381. — Lsgg. von Chlf. u. anderer Anästhetika (Moore u. Roaf) 381. — Wrkg. v. Pilocarpin, Physostigmin u. Atropin auf d. gelähmte Iris (Anderson) 382. — Rk. der Zellen und Nervenendigungen auf Gifte u. des quergestreiften Muskels auf Nikotin und Curare (Langley) 382. — Einw. des Harnstoffs auf das Säugetierherz (Backman) 487. — Hordenin (Camus) 566. — Wrkg. von Hordeninsulfat auf die Zirkulation (Camus) 693; auf l. Fermente u. Mikroben (Camus) 863. — Interne Wrkg. von Formaldehyd (Jacobsen) 693. — Menge des Chlf. im Organismus bei d. Chlf.-Anästhesie (Nicloux) 692. 775; im Blute während der Anästhesie u. die hervorgerufenen Wrkgg. (Tissot) 864. — Physiol. Wrkg. u. chem. Natur des Sekretins (Popielski) 775. — Wrkg. chem. Substanzen auf Amöbenkulturen (Thomas) 863. — Angewöhnung an Arsenik (Cloetta) 868. — Konstitut. u. Wrkg. der Arzneikörper (Günther) 863. — Anästhetika u. Narkotika (Brown) 1033. — Wrkg. der Anästhetika auf den isolierten Nerv (Alcock) 1034. — Veronal (Tagliarini) 1108. — Giftigkeit d. Mg-Salze bei intravenöser Einspritzung. Wrkg. auf die Centren der Medulla oblongata (Meltzer u. Auer) 1178. — Physiol. Wrkgg. des CCl_4 u. des Petroleumbenzins (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 1279. — Verfütterung von i-Alanin am normal. Hunde (Schittenhelm u. Katzenstein) 1279. — Wrkg. von Alkaloiden auf Pollenschläuche (Coupin) 1560. — Abhängigkeit d. Wrkg. fluoreszierender Stoffe von ihrer Konzentration (Jodlbauer u. v. Tappeiner) 1792. — Beziehung d. photochem. Wrkg. der Stoffe der Fluoresceïnreihe zu ihrer Fluoreszenzhelligkeit u. Lichtempfindlichkeit (v. Tappeiner) 1793.
Einfl. des Lichtes auf die Entw. u. Pigmentierung d. Amphibieneier u. -larven (Schultze) 66. — Wrkg. des Lichtes auf Enzyme in O- u. H-Atmosphäre u. Wrkg. photodynam. Stoffe (Jodlbauer und v. Tappeiner) 487. — Dunkelwrkg. der fluoreszierenden Stoffe (Jodlbauer) 576.
Muskarinwrkg. am Froschherzen (Rhodius u. Straub) 382. — Fett- u. Kohlehydratgehalt des Organismus bei Vergiftung mit P (Mohr) 694. — Einfl. der Thyroidfütterung auf d. Vergiftung mit Acetonitril (Hunt) 776. — Die zur Tötung einer bestimmten Menge lebender Substanz nötige Giftmenge (Bokorny) 1178. — Quantitat. Wrkg. der Gifte (Bokorny) 1280. — Giftigkeit von Anilinfarben etc. (Bokorny) 1444. — Wrkg. des $BaCl_2$ auf das Herz (Filippi) 1501. — Giftigkeit des Methylatropiniumbromids, des Homatropinbromhydrats etc. (Bertozzi) 1501. — Lysolvergiftung (Wohlgemuth) 1837.
Verhalten des As im Organismus (Heffter)

66; in den Tierkörper eingeführter Aminosäuren (Plaut u. Reese) 484; der Toluidine im tier. Organismus (Hildebrandt) 488; des Nitrobenzols etc. im Organismus (Meyer) 488; des Digitoxins im Organismus (Cloetta u. Fischer) 1869; des Phenolphtaleïns im tier. Organismus (Kastle) 1559; des Chinolins im Tierkörper (Führer) 1835. — Verteilung d. Salicylsäure bei normalen u. infizierten Tieren (Bondi u. Jacoby) 578. — Abbau der SS. der Propanreihe (Luzzatto) 486; des Cholins im Tierkörper (von Hoesslin) 1279; von Aminosäuren und Peptiden im Organismus des Hundes (Abderhalden u. Teruuchi) 1370; des Leucins u. des Leucylleucins im Organismus des Hundes (Abderhalden u. Samuely) 1756; des Leucylglycins im Organismus des Hundes (Abderhalden u. Babkin) 1756; u. Aufbau der Nukleïnsäuren im tier. Organismus (Abderhalden u. Schittenhelm) 1756. — Ausscheidung v. Antipyrin aus dem menschl. Organismus (Jonescu) 1794; des Li im Harn u. Spaltung des LiJ im Organismus (Berger) 1887.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Bakteriologie (Wolf) 1560. —
App. für die Kultur von anaeroben Bakterien u. zur Best. der Minima an O für Keimung, Wachstum u. Sporenbildung (Meyer) 67. — Photodynam., sensibilisierende Farbstoffe (Eosin, Erythrosin); Wrkg. des Tageslichtes auf die Lebensfähigkeit u. Virulenz von Bakterien, auf Toxine u. Antitoxine u. das Labferment (Huber) 148. — Bakterizide Wrkg. des Lichtes auf gefärbte Nährböden (v. Tappeiner) 149. — Rolle des $MgNH_4PO_4$ bei der Zubereitung der Nährböden (Cache) 1179. — Nährboden für Bakterienkulturen (Uyeda) 1757.
Ursprung des Fuselöls u. eine Alkohole bildende Bakterienform (Pringsheim) 68. — Zymase u. alkohol. Gärung (Harden) 257. — Alkohol. Hefegärung (Slator) 383. 1034. — Gärung von Guanin (Ulpiani u. Cingolani) 694. — Anpassung der Hefen an SO_2 (Gimel) 864; (Pozzi-Escot) 1896. — Bakteriolog. Kontrolle, Asepsis u. Kurven der Mikrobenarbeit in der Brennerei (de la Coux) 864. — Entfernung der Glucose aus den Zuckerrohr- u. anderen Melassen durch Gärung (Pellet, H. u. L., u. Pairault) 947. — V. von Bakterium xylinum in Schnellessigbildnern (Rothenbach u. Hoffmann) 948. — Selbsterhitzung des Heues (Boekhout u. de Vries) 948. — Methanbildung bei biolog. Prozessen (Omelianski) 1034. — Widerstandsfähigkeit von Kartoffeln gegen Fäulnisbakterien (Henneberg) 1035. — Bakteriologie der Fäulnis (Wood) 1035. — Alkohol. Ferment des Hefesaftes (Harden u. Young) 1625. — Gärung von Zuckerrohrprodd. (Browne) 1794.
Temperatureinfluſs auf die Entwicklungs-Geschwindigkeit der Organismen (Herzog) 64. — Diastat. Hydrolyse v. Xylan (Seillière) 258. — Akklimatisation von Brennereihefe an groſse Dosen antisept. Salze oder SS. und Verwendung dieser Hefe (Jacquemin) 383. — Ausscheidung von Emulsin durch Hefen (Guignard) 1280. — Biologische Beobachtungen über den Schaum der Weiſsweine (Cordier) 1280. — Sporenbildende Hefen der Pilze mit Perithecium (Viala u. Pacottet) 1179. — Anomalushefe (Zikes) 1179. — Obstweinhefen (Osterwalder) 1625. — Diastat. Katalyse von H_2O_2 (Van Laer) 1795.
Indikatoren des Bakterienlebens (Gosio) 68. — Einw. von Ra-Emanation auf pathogene Bakterien (Dorn, Baumann u. Valentiner) 258. — Bacillus chitinivorus (Benecke) 384. — Myxomyceten (Jahn) 865. — Bakterium panis (Fuhrmann) 948. — Verhalten der aeroben Keime gegenüber absol. O-Entziehung (Willimsky) 948. — Bakterien, welche CH_4 als Kohlenstoffnahrung u. Energiequelle gebrauchen (Söhngen) 949. — Rostbildung in Wasserleitungsröhren (Schorler) 949. — Bakterien der Prager Wasserleitung (Mencl) 949. — Zers. der Fette (Rahn) 949. — Armenisches Mazun (Düggeli) 1035. — Käseblähung (Peter u. Schneebeli) 1035. — Weinbukettschimmel (Lindner) 1036. — Assimilation des N durch Azotobakter u. Radiobakter (Stoklasa) 1036. — Einfluſs der Bakterien auf die Metamorphose der HNO_3 im Boden (Stoklasa u. Vítek) 1036. — Beeinflussung der Lebensdauer von Krankheitskeimen im W. durch Protozoen (Fehrs) 1180. — Biologie der

Wasserbakterien (Kohn) 1280. — Schleim von Dematium pullulans (Smith) 1281. — Wurzelknollen von Datisca cannabina L. (Montemartini) 1444. — B. von 2,3-Butylenglykol u. Acetylmethylcarbinol durch Bacillus lactis aerogenes (Harden u. Walpole) 1560. — Autotoxine als Ursache der Wachstumshemmung in Bakterienkulturen (Manteufel) 1560. — Einw. der Radiumemanation auf chromogene Bakterien (Bouchard u. Balthazard) 1560. — Voges'- u. Proskauersche Rk. für gewisse Bakterien (Harden) 1561. — Sprofspilze ohne Sporenbildung in Brauereibetrieben etc. (Will) 1625. — Bacillus Nicotianae; die Ursache der Tabakwelkkrankheit (Uyeda) 1757. — Schnellessig- und Weinessigbakterien (Henneberg) 1796. — N-sammelnde Bakterien (Fischer) 70; (Haselhoff u. Bredemann) 1896.

Typhusbacillen in der Milch (Konrádi) 884. — Saccharifizierende Wrkg. des Bac. tuberculosis (Fermi) 1179. — Analyse der Tuberkelbacillen (Baudran) 1281.

Choleravaccin (Schmitz) 776. — Nitrat- u. Nitritgehalt von Witte-Pepton (Wherry) 1037.

Vernichtung der Bakterien im W. durch Protozoen (Huntemüller) 150. — Züchtung von Typhusbacillen aus W. u. ihr Nachweis im Brunnenwasser (v. Drigalski) 1561. — Biolog. Beziehungen zwischen Coli- u. Typhusbakterien (Salus) 1626.

Leuchtbakterien (Reinelt) 70. — Im lagernden Essig lebende Organismen (Henneberg) 70. — Bakteriengehalt der Milch u. des Euters (D'heil) 776. — Kultur von pathogenen Bakterien in Düngestoffen (Almquist) 950. — Oligo- und mesonitrophile Bakterien der römischen Campagna (Perotti) 1037. — Bakterien der Milch (Rodella) 1180. — Kulturverss. mit Aspergillus niger auf Aminosäuren u. Peptiden (Abderhalden u. Teruuchi) 1757. — Gasproduktion durch Kotbakterien auf Zuckerbouillon (Herter u. Ward) 1796. — B. v. Methylmerkaptan durch Kotbakterien auf Pepton (Herter) 1796.

Giftwrkg. der Ameisensäure auf Pilze (Henneberg) 694. — Keimtötende Wrkg. des $KMnO_4$ (Garner u. King) 1037. — Chem. Konstitution u. Desinfektionswrkg. (Bechhold u. Ehrlich) 1444. — Einfluss von Ca- u. Mg-Salzen auf Bakterienwrkgg. (Machida) 1757. — Bakteriside Wrkg. des phenylpropiolsauren Na (Kozai) 1758.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Respiratorischer App. (Guglielminetti) 884.

Infektion von Schaltieren u. dem W. des Themseästuariums (Houston) 150. — Reinigung d. Trinkwassers mittels Ozon (Eijkman) 489. — Beurteilung der Talsperrenwässer (Oesten) 489. — Trinkwässer von Saigon (Bréaudat) 578. — Sterilisation des Trinkwassers durch Ozon (Le Baron u. Sénéquier) 950. durch Chemikalien (Hetsch) 1671. — Bleivergiftungen durch eine Wasserleitung (Fortner) 951. — Verwendung v. metall. Cu zur Reinigung des Trinkwassers (Kraemer) 1445. — Wasser von Dessau u. dessen Bleilösungsfähigkeit (Paul, Ohlmüller, Heise etc.) 1562. — Störung der Breslauer Wasserversorgung durch $MnSO_4$ (Woy) 1707. — siehe auch: Wasserreinigung S. LI.

B. von H_2S in Mineralwässern (Thomann) 579. — Gefrierpunktserniedrigung eines Mineralwassers (Dicarbonatwassers) u. dessen Gehalt an anhydr. Salz u. Monocarbonat (Graux) 684. — Existenz von Dicarbonaten in Mineralwässern u. ihr osmot. Druck (Maillard u. Graux) 1037. — Osmot. Konzentration von Gleichenberger Mineralwässern (Szaboky) 1038. — Siehe auch: Radioaktivität S. V. — sowie auch: Geologie, S. XLII.

Ventilation mit Druckluft (Peschke) 384; in Bergwerken (Peschke) 384. — Beschädigung der Vegetation durch Rauch (Quanjer u. Vürtheim) 1038. — Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden (Bamberger, Böck u. Wanz) 1210*. 1860*. — Leitfähigkeit der Luft in bewohnten Räumen (Dufour) 1672. — Hygienische Beurteilung des hängenden Gasglühlichtes (Ballner) 1838.

Feuchtigkeit verschied. Mauerarten (Bianchini) 1501.

Herstellung von Desinfektionsflüssigkeiten (Schachtel) 112*. — H_2O_2 als Reinigungs- u. Desinfektionsmittel im Friseur gewerbe (Hilgermann) 150. — Abtötung

schädlicher Lebewesen in geschlossenen Räumen durch Gasgemische (Sauer) 165*. — Akremninseife als Mittel gegen Bleigefahr (Tischler) 579. — Bleichen und Sterilisieren v. Getreide u. dessen Schälprodd. (Zimmermann) 883*. — Antisept. Eigenschaften der bei der Verbrennung des Zuckers entstehenden gasförmigen Prodd. (Trillat) 951. — Antisept. Wert der Seife (Rodet) 1446. — Phenole in Verb. mit SS. u. Gemischen mit Seifen vom chem. u. bakteriol. Standpunkte (Schneider) 1897. — Sterilisation der Luft durch Ozon (Labbé) 695.

Schädlichkeit von Cyanverbb. für die Fischzucht (Hasenbäumer) 777. — Anwendung u. Ersatz Pb-haltiger Farben u. Präparate (Bronn) 1502. — Giftgefahren in chem. Fabriken (Wohlgemuth) 1888.

Nahrungsmittelchemie (Rühle) 150. 1672. — Best. der Grenze der Gesundheitsschädlichkeit der SO_2 in Nahrungsmitteln (Jacobj u. Walbaum) 1446.

Unverträglichkeit des $CaCl_2$ in der Milch (Reifs) 150. — Scharfes Abrahmen der Milch (Kaufmann) 151. — Schwankungen im Milchertrage u. im Fettgehalte der Milch (Harnoth) 258. — Milchpulver (Müntz) 384; (Jensen) 1282. — Gerinnung schwach saurer Milch beim Kochen (v. Soxhlet) 579. — Verderben v. Milch durch Cu (Golding u. Failmann) 580. — Trocknen von Milch (Krull) 695. — Herst. von Sahne mit willkürlichem Prozentsatz Fett (Reifs u. Busche) 695. — Darst. eines milchzuckerarmen Milchpräparates (Kennedy) 883*. 884*. — Herst. möglichst vollkommen homogenisierter Fettemulsionen (Kunick) 884*. — Milchsterilisierung (Hewlett) 1038; mit H_2O_2 (Baumann) 1039. — Milchchemie (Raudnitz) 1038. — Einw. von Formaldehyd bei der Milchkonservierung (Chester u. Brown) 1039. — Darst. zuckerfreier Milch (Bouma u. Selhorst) 1211*. — Einw. ultravioletter Strahlen auf Milch (Gerber u. Hirschi) 1281. — Milchpräparat (Krull) 1282. — Bakteriolog. Befund bei abnormen Milchproben (Burri u. Düggeli) 1282. — Proteolyse in durch Formaldehyd konservierter Milch (Tice u. Sherman) 1447. — Milchleukocytenprobe (Trommsdorff) 1564. — Milcheiterprobe (Rullmann) 1565. — Aseptische Milchgewinnung (Backhaus) 1707. — Verh. des S zu Milch u. zur Schleimhaut des Magendarmkanals (Brüning) 1708. — Verdauungsverss. mit Milchpulver (Krull) 1708. — Lecithingehalt der Milch (Koch) 1708. — Rasse, Individualität u. Abstammung in der Produktion von Kuhmilch (Fischer) 1898. — Zus. der Molke u. Käsemasse während der Fabrikation des Emmentaler Käses (Koestler) 1898.

Verwertung alter Butter (Soltsien) 151. — Gelbfärben der Speisefette (Pollatschek) 151; (Sachs) 885. — Holländ. Butter (Olig u. Tillmans) 777. — Rotfleckige Butter (Stadlinger u. Poda) 1282.

Jodzahl von Maripavet (Van den Driessen Mareeuw) 151.

Edamerkäsereifung (Boekhout u. de Vries) 69. — Entwickeln u. Reifen von Käse (Alexanderwerk A. v. d. Nahmer) 883*. — Reifung des Harzkäses (Eckles u. Rahn) 1283. — Bakteriolog. Unterss. über Gorgonzolakäse (Gorini) 1447. — Teou-Fou (Chines. Bohnenkäse) (Bloch) 1502. — Bedeutung streng anaerober Fäulnisbacillen für die Käsereifung (Rodella) 1672.

Eikonserven (Arnost) 259; u. Eisurrogate (Beythien u. Waters) 1283.

Biertypen u. Bereitung v. Qualitätsbieren (Prior) 259. — Krankheitserscheinungen durch Sarcina (Will) 490; (Bettges u. Heller) 1039. — Obergärige Biere (Mumme) 696.

Vorkommen von As in Weinen (Gibbs u. James) 580; (Formenti) 1888. — Weine, welche von vom Mehltau befallenen Weinstöcken stammen (Manceau) 1283. — Zähewerden d. Weine (Kayser u. Manceau) 1448.

Oxydation des A. beim Altern d. Branntweine u. Weine (Trillat) 580. — Veredlung d. Gelägerbranntweines (Seifert) 1448.

Verlust des Fischfleisches beim Dünsten (Peters) 151. — Übergang v. Borsäure aus dem Futter in die Organe und das Fleisch der Schlachttiere (Farnsteiner u. Buttenberg) 581. — P-Gehalt des Fleisches (Emmett u. Grindley) 777. — Auftreibung v. Fleischkonservenbüchsen (Pfuhl u. Wintgen) 952. — Eiweifsnahrung u. ihr Gehalt an Amid-, Melanoidin-N etc. (Barker u. Cohoe) 952. — Wrkg. der Verwendung von Bindemitteln bei der Wurstfabrikation (v. Raumer) 1449. — Aufnahme von SO_2 durch in SO_2-haltiger Luft aufbewahrtes Fleisch (Kickton) 1449. — Protoid (Matthes) 1503. — Proteïde des Rindfleisches (Trowbridge u. Grindley) 1888. — Einfl. des Zubereitens auf d. Nährwert d. Fleisches (Grindley u. Emmett) 1889. — Bakteriengehalt d. Fischfleisches (Ulrich) 1898.

Liebigs Fleischextrakt (Kutscher) 152. — Darst. eines fettfreien Fischextraktes (Hagen) 1211*. — Fl. Sitogen und seine Haltbarkeit (Plahl) 1449.

$NaNO_3$ in Fleischkonserven (Andouard) 1841. — Bombage von Konserven (Wintgen) 491. — Künstl. gefärbte Trüffelkonserven Frehse) (1450. — Konservenverderber (Haselhoff u. Bredemann) 1899.
Verdorbene Gemüsekonserven (Belser) 152. — Zus. unreifer u. konservierter Erbsen (Frerichs u. Rodenberg) 491.
Herst. von Theeextrakt in fester Form (Roger u. Bamber) 625*; eines frischbleibenden, zellulosereich. Brotes (Rademanns Nährmittelfabrik) 981*; eines fast kohlehydratfreien Brotes (Heudebert) 982*.
Kaffeeglasur (Utz) 260. — Konservierung des Kaffees mit Harzen (Graf) 385. — Herst. eines Kaffeeersatzes aus Mais (Paudler) 625*. — Anwendung des Paraguaytees (Mate) (Süfs) 1089. — Gehalt des Kaffeegetränkes an Kaffeïn u. dessen Best. (Waentig) 1565.
Altersprozefs der Teigwaren (Lepère) 260. — Zuckersaft (Van Itallie) 385. — Tropische Stärkemehle (Hefs) 952.
Pfeffer u. Zimt (Lührig u. Thamm) 1040. — Zers. des Senfes durch Bakterien (Kossowicz) 1450.
Apfelmark (Bigelow u. Gore) 1451. — Görzer Prünellenindustrie u. Schwefeln des Obstes (Devarda) 1899.
Schleimigwerden der Limonade (Fleischmann) 152; (Thomann) 158. — Fe-Gehalt der natürl. Handelscitronensäfte (Köpcke) 385. — Verfälschung v. Citronensaft (Matthes u. Müller) 582. — Citronensaft (Beythien) 778. — Unters. alkoholfreier Getränke (Otto u. Kohn) 1040. — Verwendung v. Saponinen in Brauselimonaden (May) 1451. — Brauselimonaden (Lohmann) 1672.
Herabsetzung des CO-Gehaltes des Tabakrauches (Liebig) 626*.
Efsbare Erden (Balland) 952.
Bericht des Laborat. des Allg. österr. Apothekervereins (Mansfeld) 260; des Lab. von Lille (Bonn) 1451. — Verfälschung von Safran (Smith) 385. — Schönung des Reises (Cribb u. Richards) 952. — Eierersatz (Prescher) 1508.
Fälschung v. Leinkuchen (Roger) 1709.

VIII. Medizinische Chemie.

Albumosurie und V. von Albumosen im Blut (Morawitz und Dietschy) 261. — Ausscheidung v. Homogentisinsäure bei der Alkaptonurie (Garrod u. Hele) 261; von Laktase u. Zucker bei magendarmkranken Säuglingen (Langstein u. Steinitz) 583; der Aminosäuren bei Gicht u. Leukämie (Lipstein) 588. — Stoffwechselpathologie der Gicht (Brugsch) 1284. — Ersatz der Ehrlichschen Diazork. durch die Methylenblaurk. (Utz) 262. — Wrkg. der Alkalien u. SS. u. der bas. und sauren Salze auf die Zellteilung der Eier v. Echinus esculentus (Moore, Roaf u. Whitley) 882. — Pentosurie (Adler, O. u. R.) 582. — B. von Zucker beim Pankreasdiabetes (Minkowski) 582. — Abnormes Stoffwechselprod. im Harn bei Diabetes (Strzyzowski) 583. — Pankreasdiabetes (Pflüger) 583. — Fruchtzuckerdiabetes u. Beziehungen des Fruchtzuckers zum Traubenzucker etc. (Rosin) 779. — Experimentelle Diabetes (Underhill) 779. — Stoffwechsel bei Pankreaserkrankung u. dessen Beeinflussung durch Opium u. Pankreaszufuhr (Meyer) 1797. — Zuckerhaltige Harne (Biel) 1797. — Landrysche Paralyse (Donath) 588. — Theorie der Narkose (Kochmann) 778. — Harn bei Pneumonien (Necker) 779. — Glucosurien nach chirurg. Operationen (Pflüger) 779. — Durch Salze erzeugte Glucosurie (Underhill u. Closson) 1284. — Einfluss der Nahrung auf die Ätherglucosurie (Seelig) 1284. — Elektr. Leitfähigkeit der Ascitesflüssigkeit bei Niereninsuffizienz (Sakasi) 780. — Verhalten der Säugetierklassen bei Kohlehydratentziehung (Baer) 1284. — Sterilisation in der Kälte zur Herst. v. Einspritzungen v. neutr. Chininchlorhydrat in künstl. Serum (Bruère) 1451. — Liquor cerebrospinalis (Fuchs) 778. — Nachweis von Fleischmilchsäure in der Cerebrospinalflüssigkeit Eklamptischer (Füth u. Lockemann) 1452; in Blut, Urin u. Cerebrospinalflüssigkeit eklamptischer Frauen (Lockemann) 1504. — Gift der Eklampsie (Zweifel) 1508. — K-Gehalt des menschl. Harns bei wechselnden Zirkulationsverhältnissen in der Niere (Wohlwill) 1452. — Harnsäure- u. Xanthinbasenausscheidung v. Leukämikern (Rosenberger) 1508. — Milchsäurebildung bei Magenkrebs (Sick) 1797.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Unbeständigkeit von Lagg. (Alcock) 196. — Feuchte Extrakte in Indien (Reavley) 196. — Gallen (Hartwich) 196. — Alkaloide der Phenanthrengruppe (Gösling) 196; der Puringruppe (Gösling) 262. — Biochem. Normierung v. Apothekerwaren (Dixon u. Haynes) 196. — Prüfung der Spirituspräparate (Eschbaum) 262. — $FeCl_3$ in Mixturen (Duncan) 385. — Nachw. v. halbdenaturiert. Spiritus in Spiritus Formicarum (Gadamer) 386. — Chem. Unvereinbarkeit (Pozzo) 386. — Acetonnachweis in Spirituspräparaten (Ziegler) 697. — Pharmazeut. Chemie (Scholtz) 953; (Flury) 1109. — Pharmazeut.-chem. Präparate (Mai) 1109. — Formaldehyd (Strickrodt) 1109. — Verfälschung des Lykopodiums (Gallois) 1110. — Darst. stark wasseraufnahmefähig. Salbengrundlagen (Liefschütz) 1209*. — Anwendung v. Druck und Wärme für die Extraktion (Bruns) 1370. — Quaternäre Alkaloidbasen in der Therapie (Schütze) 1841. — Pharmakognosie (Hanausek) 1841.

Arhovin (Horowitz) 263. — Säure- oder Anissirup (Suyver) 263. — Wechselwrkg. zwischen KJ und KBr u. K-Persulfat; medizin. Anwendung (Merk) 397. — Darst. eines Eisenrhodanid enthaltenden Peptonpräparats (Baum) 619*; v. neutralen Präparaten aus Copaivabalsam (Knoll & Co.) 880*; eines kosmet. Präparats (Eilertsen) 881*; beständ. Verbb. der wirksamen Base des Nebennierenextraktes (Farbwerke) 881*. — Herst. haltbarer Lagg. der wirksamen Nebennierensubstanz (Straub) 1859*. — Jodhaltige Mittel (Fischer und v. Mering) 953. — Neue Arzneimittel (Kochs) 1109; u. pharmazeut. Spezialitäten 386. 953. 1452. 1842. — Duodenalispulver (Marsden) 1110. — Formaldehyd in der Arzneimittelsynthese (Gösling) 1110. — Darst. eines Hämoglobinpräparates von der Farbe des arteriellen Blutes (Kalle & Co.) 1209*. — Festoform (Gösling) 1371. — Analyse v. Mixture Broux od. Mixture vénitienne (Kollo) 1453. — Nascierendes AgJ (Wilbert) 1453. — Proponal (Lilienfeld) 1842. — p-Äthoxyphenylkampforylimid als Antipyretikum (Houghton) 1842. — Herst. eines Heilmittels gegen Eklampsie (Chem. Fabrik auf Aktien (Schering) 1859*; fast geschmackloser u. reizlos wirkender Arzneimittel (Chem. Fabrik Helfenberg, vorm. Dieterich) 1860*.

Unmögliche Chininmischung (Tait) 386. — Phosphathaltiger Jodtanninwein (Grimbert) 387. — Natrium arsenicicum (Wulff) 387. — Wrkg. der Semina u. der Tinctura strophanti (Santesson) 387. — Analyse von gepulvertem Nux vomica-Extrakt (Lenton) 404. — Einfluß des Gasglühlichtes auf pharmazeutische Präparate (Schoorl und Van den Berg) 696. — Zers. pharmaz. Präparate durch Licht u. Luft (Schoorl u. Van den Berg) 953. — Extractum Chinae fluidum (Van der Wielen) 697. — Verfälschung von Cordex Frangulae (Mitlacher) 697. — Darst. dermatologisch wirksamer Steinkohlenteeröle (Knoll & Co.) 721*. — Augensalben mit HgO (Dufau) 953. — Storax (Hooper) 954. — Mit p-Chloracetanilid verfälschtes Phenacetin (Mannich) 1110. — Eisenphosphate (Siboni) 1110. — Gehalt an Asche u. ihre Zus. in Euonymin, Iridin, Leptandrin und Podophyllin (Cowie u. Dickson) 1111. — Unverträglichkeit v. Cardamomentinkt. mit Alkaloidsalzen, Bi-Mischungen und NaBr (Mc Cutcheon) 1111. — Strychninmischung (Hill) 1112. — Strammoniumextrakt (Farr u. Wright) 1371. — Extractum Euonymi siccum (Cowie und Dickson) 1371. — Linimentum Camphorae (Cowie u. Dickson) 1371. — Wertbest. des Tannalbins (Fernau) 1372. — Digitalisdialysat. (Bührer) 1453. — Pulverisiertes Fe (Lücker) 1842. — Tolubalsamsirup (Astruc und Cambe) 1843. — Verfälschte Kolakügelchen (Frehse) 1843. — Tamarindenpasten (Remeaud) 1843.

X. Agrikulturchemie.

Agrikulturchemie (Zielstorff) 71; (Stutzer) 1624. — Intensive Nitrifikation (Müntz u. Lainé) 153.

Cu-Salze in Irrigationswässern (Skinner) 1798.

Bodenarten der Marschen (Schucht) 71. —

Einfluſs des Pflanzenwachstums u. der Düngung auf die Retention v. Basen durch den Boden (Hall u. Miller) 158. — Verarbeitung des atmosphär. N durch Mikroorganismen (Thiele) 492. — Vertilgung der Nematoden mit CS_2 u. deren Wrkg. auf Zuckerrüben (Wilfarth, Roemer u. Wimmer) 492. — Tongehalt des Bodens (Emmerling) 584. — Einfluſs der Witterung auf die Bodenorganismen (Thiele) 584. — N-Umsetzungen in der Ackererde (Löhnis) 954. — Absorption der Alkalicarbonate durch die Mineralbestandteile des Bodens (Maquenne) 954; (Dumont) 954. — Veränderungen im N-Gehalte des unbebauten Ackerbodens (Warmbold) 1041. — Ackerboden (König, Hasenbäumer u. Coppenrath) 1181. — Best. der nutzbaren Pflanzennahrung im Boden (Hall u. Amos) 1454. — Verwitterung u. Bodenbildung (Hilgard) 1626. — Erhaltung der Fruchtbarkeit v. Reisböden (Fraps) 1798. — Wachstum der Zuckerrüben (Hollrung) 1901.

Rolle der organ. Substanz bei der Nitrifikation (Müntz u. Lainé) 1042. — Natürl. Humuskörper (Michelet u. Sebelien) 1626.

Nitrate u. Nitrite als Düngemittel (Schlœsing fils) 71. — Einfluſs der Düngung u. des Pflanzenwuchses auf Bodenbeschaffenheit u. -erschöpfung (Krüger) 72. — Proteïngehalt der Gerste u. Kalidüngung (Stoklasa) 154. 494; (Reitmair) 154. 494; (Wein) 780. 865. — Saurer od. basischer Phosphatdünger (Sutherst) 268. — Verwendung des Mn als Dünger (Bertrand) 493. — Faktoren, welche die Düngewrkg. der Knochenmehlphosphorsäure beeinflussen (Söderbaum) 493. — Düngung mit Kalkstickstoff. Zers. des Ca-Cyanamids im Boden (v. Feilitzen) 584. — Stallmistkonservierung (Immendorff) 584. — Kalkstickstoffverss. (Wein) 585. — Wrkg. der Alkalien auf die Entw. der Pflanzen (Einecke) 585. — Düngungsverss. mit Kalkstickstoff zu Zuckerrüben (Strohmer) 781. — Anatom. Bau des Sommerroggenhalmes (Vageler) 1042. — N-Verluste im Boden bei Düngung mit Chilesalpeter (Stoklasa) 1181. — Kali- u. Natronaufnahme der Pflanzen (Pfeiffer, Einecke, Schneider u. Hieper) 1182. — Nitrifikation u. Ammonifikation v. Düngemitteln (Fraps) 1454. — Kalkfaktor bei der Tabakspflanze (Daikuhara) 1798. — Anwendung v. $MgSO_4$ für die Bedürfnisse der Reispflanze (Daikuhara) 1798. — Kopfdüngung der Rübe mit Jauche (Kausek) 1902.

Bedeutung der Nitrifikation für d. Kulturpflanzen (Krüger) 71. — Nährstoffaufnahme der Pflanzen in verschied. Zeiten ihres Wachstums (Wilfarth, Römer u. Wimmer) 72. — Schoſsrübe u. normale Rübe (Andrlík u. Mysík) 78. — Zusammenhang zwischen der Witterung u. der Vegetation der Rübe (Neumann) 78. — Einfluſs des Kalkstickstoffs auf die Keimungsenergie (Bartsch) 585. — Ernährung der Leguminosen u. Gramineen (Lemmermann) 586. — Braugerste (Haase) 781. — Nährstoffverbrauch bei Mutterrüben u. Setzlingen (Andrlík, Staněk u. Urban) 1042. — Nährwert der in Futtermitteln enthaltenen nicht proteïnartigen N-Verbb. (Schulze) 1042. — Rauhschaligkeit u. Stärkegehalt der Kartoffeln (Krzymowski) 1043. — Aufnahme v. Mineralstoffen durch Kulturgewächse (Ulbricht) 1182. — Aciditât des Wurzelsaftes (Sutherst) 1455. — Kupferbehandlung der Saat (Bréal) 1627. — Reizwrkg. v. KJ auf Sesam u. Spinat (Uchiyama) 1799. — Kalkfeindlichkeit der Torfmoose (Paul) 1799. — Verss. mit Azotophagen (Peglion) 1902. — Kulturverss. (Pasqualini u. Sintoni) 1902.

Gerste (Barnstein) 268. — Beurteilung sog. Futterwürzpulver (Herweg) 865. — Nährwert v. Heu (Tangl u. Weiser) 1043; getrockneter Weintrester (Weiser) 1043; des Buchenwindenmehls (Zaitschek) 1043; des Kürbis (Zaitschek) 1044. — Buchweizen (Haselhoff) 1183. — Zers. von pflanzl. Futtermitteln durch Kleinwesen bei Luftabschluſs (König, Spieckermann u. Kuttenkeuler) 1285. — Strohaufschlieſsung zu Futterzwecken (Strohmer u. Bauriedl) 1456. — Ricinusrückstände (Halenke u. Kling) 1627. — Zers. der Futtermittel durch Schimmelpilze (Haselhoff u. Mach) 1902.

Nährwert u. Verdaulichkeit schalenreichen Baumwollsaatmehls u. getrockneter Heferückstände (Honcamp, Popp u. Volhard) 264. — Verdauung von Wiesenheu u. Haferstroh durch Rind u. Schaf (Kellner, Köhler, Zielstorff u. Barnstein) 264. — Schweinefütterungsverss. mit Trockenzuckerschnitzeln und -kartoffelpülpe (Klein) 264. — Energiewerte des roten Kleeheues u. des Maisschrots (Armsby u. Fries) 494. — Einfluſs des Asparagins auf die Milchproduktion (Pfeiffer) 586. — Fütterung v. Milchkühen (Hindhede) 865. — Fütterungsverss. mit Milchkühen (Hansen) 1183; mit Blutmelasse (Montini) 1903. — Menge u. Fettgehalt der vom Kalbe beim Saugen aufgenommenen Milch (Henkel u. Mühlbach) 1183.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

App. zum Trennen der Mineralien mittels schwerer Lagg. (Hartley) 1758.

Pseudomorphosen: Quarz nach Pyrrhotin, Markasit nach Rutil, Limonit nach Quarz (Döll) 587. — Glühverlust als mineralog. Kennzeichen (Goldschmidt) 955. — Glühverlust der Zeolithe als deren mineralog. Kennzeichen (Goldschmidt u. Hermann) 955. — Silikatgläser u. -schmelzen (Doelter) 1504. — Einfluſs der Viskosität bei Silikatschmelzen (Doelter) 1565.

Kristallographie. Meriédrie mit beschränkter Symmetrie u. oktaedr. Zwillinge (Wallerant) 265. — Kristallisierte Körper (Wallerant) 265. — Druck- u. Schlagfiguren auf Metallen (Osmond u. Cartaud) 1112. — Veränderungen d. Kristalltracht von Doppelsulfaten durch den Einfluſs von Lösungsgenossen (Gerhart) 1184. — Kristallisation (Bowman) 1184. — Veränderungen der Absorptionsbanden eines Kristalls im Magnetfelde (Becquerel) 1482. 1709. — Isomorphismus (Barker) 1566; (Copaux) 1678.

Mineralien. B. des Magnesits (d'Achiardi) 73. — Kristallographische Unters. des Carborundums (Negri) 73. — Molybdänglanzkristalle (Neumann) 74. — Bauxitmineralien (d'Achiardi) 74. — Grüner Anglesit (Millosevich) 74. — Dognácskait (Neugebauer) 74. — Ganophyllit als Mineralspezies (Hamberg) 75. — Antigorit (Hamberg) 75. — Zeolithe (Colomba) 155. — Anapaït etc. (Tschirwinski) 155. — B. von Speckstein u. Pseudophit (Ammon) 155. — Mineralien aus Nephelinsyenit (Böggild) 156. — Neue Minerale (Solly) 266. — Chrompikotit, Fanjasit, Antimon, Edenit (Hoffmann) 266. — Mol.-Volumen u. Zus. bei kristallograph. ähnlichen Mineralien (Prior) 267. — Telluride. Nichtexistenz von Kalgoorlit u. Coolgardit als Mineralspezies (Spencer) 268. — Kristallformen von Carbiden u. Siliciden des Fe u. Mn (Spencer) 268. — Seligmanit. Baumhauerit (Solly) 269. — Bakerit u. Howlit (Giles) 269. — Neubildung von Schwefelkies (Brauns) 269. — Mineralien v. Gellivare Malmberg (Bygdén) 270. — Ultramikroskop. Unterss. über Steinsalzfärbungen (Siedentopf) 888; (Stähli) 1372. — Chalybit (Hutchinson) 889. — Zinn u. Turmalin (Macalister) 889. — Thorianit (Coomáraswámy) 889. — Isomorphismus u. therm. Eigenschaften der Feldspate (Day u. Allen) 889. — Therm. Variation der Magnetisierung des Pyrrhotins (Weiss u. Kunz) 889. — Pseudomorphosen nach einem Kalknatronfeldspat (Goodchild) 890. — Mit Montmorillonit verwandtes Mineral (Anderson) 890. — Dopplerit (Moss) 892. — Perthitfeldspate (Sueſs) 495. — Künstl. Erzeugung eines Magnesioferrits (Hundeshagen) 495. — Pneumatolyse u. Pegmatite. Turmalinpegmatit (Grubenmann) 496. — Ursprung v. Pegmatitadern (Elsden) 496. — Silikat $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ (Weyberg) 496. — Konstitut. der Feldspäte (Tschermak) 587. — Zinnober (Zimányi) 587. — Skelettnadeln der Kalkschwämme (Bütschli) 588. — Purpurit (Graton u. Schaller) 588. — Tinkal u. oktaedr. Borax in ozean. Salzablagerungen (Van t'Hoff u. Blasdale) 697. — Datolith (Tacconi) 698. — Kleinit (Sachs) 781. — Quecksilbermineral (Hillebrand) 955. — Wollastonit und Pseudowollastonit (Allen u. White) 955. — Nephrit-(Hussak) 956. — Paravivianit und Kertschenit (Popow) 956. — Magnetkies aus Gruschewka-Anthrazit (Sidorenko) 956. — Rhodonit (Colomba) 956. — Jadeït (Bauer) 957. — Hamlinit (Hussak) 957. — Saure u. alkalische Rk. von Mineralien, insbes. der Silikate (Cornu) 1184. — Ausscheidung aus Silikatschmelzen Vučnik) 1185. — Färbungen von Edelsteinen durch Ra (Miethe) 1185. — Struktur und Entstehung von Magneteisenerz (Cayeux) 1372. — Pyrolumineszenz des Quarzes (Goldschmidt) 1372. — Konstitut. des Titanits (Zambonini) 1456. — Scheelit (Colomba) 1457. — Mineralien von Val d'Aosta (Millosevich) 1567. — Allanit (Gaubert) 1567. — Pyromorphit (Gaubert) 1567. — Boleït etc. (Friedel) 1566. — Kristallform der Nickelblüte (Sachs) 1567. — Kobaltglanz (De Lury) 1673. — Phosphoreszierende Calcite (Headden) 1673. — V. von Pseudomorphosen nach Leucit (Knight) 1673. — Darst. von Natronleucit aus Pseudomorphosen (Read u. Knight) 1673. — Veränderungen einiger Eigenschaften des Quarzes (Buisson) 1706. — Kristallform des Magnetkieses (Kaiser) 1758. — Hemiédrie des Sylvins (Mügge) 1758. — Mikroskop. Charakterisierung des Sarkoliths (Pauly) 1759. — Wassergehalt. Al-K-Phosphat (Ca-

soria) 1759. — Mineralien aus dem Granit von S. Piero (D'Achiardi) 1759. — Pyrochroit (Sjögren) 1759. — Best. der Feldspäte mittels d. Brechungsindizes (Wright) 1844. — Eisenspat und Schwerspat (Schaller) 1844. — Zus. des Glaukonits (Collet u. Lee) 1844.

Geologische Chemie.

Geolog. Karte des böhm. Mittelgebirges (Hibsch) 76. — Tachhydrit bei 83° (Van't Hoff u. d'Ans) 75. — Polyhalit u. Krugit bei 83° (Van't Hoff u. d'Ans) 1845. — Experimentelle Geologie (Miers) 270. — Diffusion des Ba u. Sr in sedimentären Gesteinen (Collot) 270. — Oxydation d. $FeCl_2$ im Kalilager (Precht) 588. — Flüssigkeitseinschlüsse im Quarz (Königsberger u. Müller) 782. — Oregobiberbauböden (Bradley) 866. — Dynamometamorphismus u. Mineralbildung (Spezia) 957. — Erosion an Gesteinen (Tuckett) 957. — Anhydrit, Syngenit, Glauberit u. Pentasalz bei 83° u. das Entstehen von $CaCl_2$ und Tachhydrit (Van't Hoff, Farup u. d'Ans) 1112. — Metallführende Adern (Kemp) 1844.

Lagerstätten von Metallen, Erzen und Mineralien. Minerallagerstätten der archäischen u. devonischen Inseln Westmährens (Kretschmer) 76. — V. von Triplit (Hamberg) 156. — Bauxitlager (Lotti) 156. — Radioakt. Substanz aus Transvaal (Cousens) 156. — V. von gedieg. Pb (Park) 270; von Au (Jenkins) 270; von Anatas u. Magnetit (Scrivenor) 271. — Bleiglanzlagerstätten (Pilz) 271. — V. von Glimmer (Holland) 272; des Uranpecherzes (Stěp u. Becke) 390. — Hg auf dem steirischen Erzberg (Sedlaczek) 588. — Goldlager (Ackermann) 589. — Erz- u. Magnesitlagerstätten (Redlich) 589. — V. von Manganerz (Dieseldorff) 958. — Eisenerzlagerstätten (Stutzer) 1113. — Borkalklager (Reichert) 1113. — V. von S u. Cölestin (Kraus u. Hunt) 1185. 1759. — Přibramer Erzvorkommen (Hofmann) 1873. — Goldseifen (Maier) 1568. — V. v. Aenigmatit in basaltischen Gesteinen (Soellner) 1568. — Entstehung v. Eisenerz durch Zers. des Glaukonits (Cayeux) 1674. — Ursprung u. Entstehung oolith. Erze (Meunier) 1674. — Eisenerzfelder (Bäckström) 1759. — V. von Pechblende (Tovote) 1845.

Gesteine. Gabbro aus dem Flysch (Schiller) 76. — Der Druck ist bei der Leg. u. Neubildung d. Quarzes chemisch inaktiv (Spezia) 76. — Salische Gesteine d. Ganggefolgschaft d. Essexits (Hibsch) 77. — Gesteine der Insel Gorgona (Manasse) 77. — Gebiet v. El Oro u. Tlalpujahua (Preusse) 77. — Metamorphismus im Loch-Lomond-Distrikt (Cunningham-Craig) 78. — Blöcke, die v. Ätna ausgeworfen wurden (Ponte) 78. — Entdolomitisierung (Teall) 272. — Porphyr von Schwertz (Haase) 272. — Wollastonitgestein (Collins) 273. — Laterit (Holland) 273. — Vulkanische Gesteine (Michel-Lévy) 273; (Mennell) 958. — Gesteine d. Brixener Masse u. ihre Randbildungen (Petraschek) 391. — Nephelinsyenite (Lacroix) 391. — Quarzporphyr (v. Wolff) 391. — Eruptivgesteine (Gourdon) 497. — Monazitsand (Böhm) 589. — Uranausscheidungen in rhein. Basalten (Zirkel) 589. — Labradorfelse (Kolderup) 589. — Tiefengestein v. Leukotephriten (Lacroix) 782. — Trachyte u. Hypersthenandesite (Deprat) 783. — Gesteinszers. durch W. (Cushman) 866. — Techn.-mineralische Erforschung in Dahomey (Ackermann) 867. — B. der Oolithe u. Rogensteine (Linck) 1113. — Experimentelle Petrographie (Petrasch) 1114. — Granit (Luczizky) 1185. — Faciesänderung von Nephelinsyeniten (Lacroix) 1373. — Natürl. Al-Phosphat (Grognot) 1710. — Die Rocca di Cavour (Colomba) 1760. — Gneifse und metamorph. Schiefergesteine (Klemm) 1903. — Kristallisationsfolge in Eruptivgesteinen (Vogt) 1903.

Organogene. Bernsteinlagerstätten; fossile Harze, Succinit, Romanit etc. (Murgoci) 78. — Coorongit (Cumming) 273. — Vegetabil. Wachs (Lothian) 392. — Steinkohlenlager (Federicos) 392. — Zers. der Steinkohle bei geringer Hitze (Börnstein) 497. — V. des Erdöles (Monke u. Beyschlag) 497. — Urmaterialien der Petroleа (Stahl) 783. — Entstehung des Erdöles (Ochsenius) 958. — Amerikan. Petroleum (Mabery) 1506. — Lagerungsverhältnisse des Erdöles (Stahl) 1846.

Wässer, Quellen. W. vom Simplontunnel (Levy) 79. — Gehalt des Regenwassers an Ammoniak- u. Nitrat-N u. Cl (Miller) 274. — V. v. Fluor in Mineralwässern der Pyrenäen u. im Geiser des Yellowstone-Parkes (Casares) 392. — Therme von Mitterndorf (Aigner) 393. — Entstehen der Kalilager aus dem Meerwasser (Jänecke) 498. — Grüne Färbungen der natürl. WW.; Unverträglichkeit von Kalk-, Ferri- u. Humusverbb. darinnen (Spring) 591. — Cl-Gehalt von Regenwasser (Jorissen) 698. — Meerwasser (Schlœsing) 958. — Radio-

aktivität d. Trinkwasserquellen (Dienert u. Bouquet) 1114; (Dienert) 1710; des Schnees (Costanzo u. Negro) 1846. — Löslichkeit des Luft-O im W. (Dost) 1457. — O-Gehalt des Rheinwassers (Grosse-Bohle) 1457. — Spezif. Widerstände der Mineralwässer u. Unterscheidung künstl. u. natürl. (Negreanu) 1458. — Wasserversorgung aus dem Bodensee (Biega) 1506. — Veränderungen in der Zus. des Seewassers beim Gefrieren (Ringer) 1674. — Säuerling der Vitaquelle zu Sulz u. dessen Radioaktivität (Ludwig, Panzer, Zdarek u. Mache) 1903.

Luft und Gase. Natürl. Gas in Westaustralien (Mann) 591. — Vadose u. juvenile CO_2 (Delkeskamp) 959.

Meteorite. Meteorischer Eukrit (Berwerth) 591. — Meteorstein (Mallet) 1846; (Merrill u. Tassin) 1846.

Vulkanische Produkte, Lava, Asche. Schmelzverss. und Vulkanhypothesen (Johnsen) 1568. — Puzzolane u. ihr techn. Wert (Giorgis u. Gallo) 1711. — Veränderungen d. vesuvischen Laven durch Seewasser (Casoria) 1760. — Auswurfsprodd. des Vesuvs (Lacroix) 1904.

XII. Analytische Chemie.

Analyt. Chemie (Medicus) 79. — Anwend. der therm. Analyse (Tammann) 79. — Zusammenstellung v. Analysenergebnissen (Bruhns) 1627. — Berichte für analyt. Laboratorien (Thatcher) 1799.

Apparate.

App. zur Entnahme v. Proben aus Reservoiren u. Vorlagen u. zur Ermittlung ihres Wasserstandes (Mittler u. Neustadtl) 80. — Anwendung d. Eintauchrefraktometers (Mansfeld) 398. — Urometer (Mayer) 398. — Kornzählmethoden (Kiefsling) 591. — Getreideprüfer (Frank-Kamenetzky) 959. — Getreidekontrollmappe (Brand) 1458. — App. zur Entnahme v. Wasserproben (Spitta u. Imhoff) 591. — Dehnungsmesser für Zementproben (Martens) 699. — Senkwage (Rebenstorff) 699. — Büretten mit selbsttätig. Füllung u. Entleerung (Lunge) 699. — Titrierautomat (Meyer) 699. — Gärsaccharoskop (K.) 784. — Glasbehälter zum Aufbewahren v. Gasproben aus Kohlengruben (Nowicki) 784. — App. zur Prüfung von Bzn. etc. (Roth) 882*. — Jodprüfer für Bier (Trapp) 883*. — Bürettenhalter (Lincoln) 885. — Glasmanometer (Ladenburg u. Lehmann) 886. — Ölprüfapp. (Kissling) 960. — Arbeitsparende Vorrichtungen im Laborat. (Keller) 1115. — Malzunters. in geschlossenen Bechern (Pankrath) 1186. — S- und C-Best.-App. (Wilhelmi) 1286. — Ornatapp. (Hahn) 1287. 1627; (de Saint-Martin) 1712. — Hilfsmittel zu prakt. Arbeiten im Sinne des Fleischbeschaugesetzes (Prescher) 1373. — Trockenschrank zur Best. des Wassergehalts in Malzen u. Gerste (Jais) 1373. 1572. — Vorrichtung zur Entfernung der Spitze an Flüggeschen Röhrchen (Plahl) 1506. — App. zur Milchfettbest. (Rieter) 1507. — Best. der D. des raffin. Zuckers (de Kozlowski) 1627. — App. zur Best. d. Saccharose in den Rüben (Viviani u. Galeati) 1628. — Vorrichtung zur Aufzeichnung der Ergebnisse v. Gasabsorptions- u. Flüssigkeitsfällungsanalysen (Stollberg) 1674. — Kalorimeter zur Heizwertbest. von Gasen (Graefe) 1760. — Spindelcylinder (Eckhardt) 1760. — Gärungssaccharometer zur Best. d. Harnzuckers (Goldmann) 1799. — Schmutzprober für Milch (Bernstein) 1846. — Kaliapp. (Acree) 1904. — Morphinfällungsflasche (Gardner) 1905. — App. zur Fällung bei Elektrolysen (Acree) 1905. — Verss. mit dem v. Röhrig abgeänderten Gottlieb-Roese-App. (Gordan) 1905.

Reagenzien u. allgem. Verfahren (Filtrieren etc.).

Anwendung der pyknometr. Methode zur Best. des Gewichtes u. Volumens v. in Fll. suspendierten Ndd. (Gillot u. Grosjean) 867. — Aufschliefsung von As-, Sb- u. S-haltigen Erzen im Cl- u. Br-(CO_2)-Strome (Schäfer) 1568.

Optische Analyse.

Best. der Brechungsexponenten von Fll. (Pauly) 274. — Photometr. Wertbest. der galenischen Präparate (v. Kazay)

398. — Refraktometr. Extraktbest. bei der Malzanalyse (Mohr) 1459.

Elementaranalyse.

Vereinfachte Elementaranalyse, auch für techn. Zwecke (Dennstedt) 81. 1507; für die Unters. von Steinkohlen (Dennstedt u. Hafsler) 868. — Vermeintl. Fehlerquellen bei der vereinfachten Elementaranalyse (Dennstedt) 1045. — Elementaranalyse organ. Substanzen (Carrasco) 699; (Hermann) 1628. — Best. des C u. H in organ. Substanzen durch Glühen mit Elektrizität (Carrasco u. Plancher) 701; der Halogene in organ. Verbb. (Vaubel u. Scheuer) 1044. — Anwend. von CoO bei der Elementaranalyse der Kohlen (Neumann) 1186. — Verwendbarkeit von Gummistöpseln zur Verbrennungsanalyse (Ditmar) 1287.

Heizwertbestimmungen.

Best. der flüchtigen Bestandteile u. des Heizwertes von Kohlen (Goutal) 82. — Verbrennungswärmen d. Bienenwachses u. die kalorimetr. Methode in d. techn. Analyse (Sokolow) 394. — Kalorimetr. Heizwertbest. (Aufhäuser) 592. — Heizwertberechnung aus Brennstoffanalysen (Mohr) 960. — Kalorimetrie flüchtiger Fll. (Rosenhain) 1572. — Best. d. Feuchtigkeit in festen Brennstoffen (Mansella) 1628.

Gasanalyse.

Best. der Säure in Abgasen (Henz) 275. — Weifsglühender Mantel als Katalysator in der Gasanalyse (Mason u. Wilson) 394. — Best. der seltenen Gase in natürl. Gasgemischen (Moureu) 498. — Gasanalyse, insbesondere Best. geringer Mengen von CO (Nowicki) 1186.

Bodenanalyse.

Best. von H_3PO_4, K, Na, Ca u. Mg in salzsauren Bodenauszügen (Neubauer) 83. — Mechan. Bodenanalyse (Murray) 869. — Best. von Schwarzalkali in Berieselungswässern u. Bodenextrakten (Skinner) 960. — Kalkbest. im Boden (Hissink) 961. — Nützlichkeit von Bodenanalysen (Mayer) 1045. — Kolorimetr., Trübungs- u. Titriermethoden bei Bodenunterss. (Schreiner, Failyer) 1712.

Futtermittelanalyse.

Stärkewert als Grundlage d. Futterberechnung (Hansen) 1761.

Düngeranalyse.

Analytisches aus d. Superphosphatindustrie (Schucht) 870. — Siebvorschriften der Phosphate (Winssinger) 870.

Wasseranalyse.

Nachweis von Typhusbacillen im Trinkwasser durch Eisenoxychlorid (Müller) 83; (Nieter) 1187. — Wässer für Molkereizwecke (Hesse) 275. — Best. d. im Seewasser gel. O (Jorissen u. Ringer) 275. — Regenwasser (Knipscheer) 895. — Deutung technisch. Wasseranalysen (Basch) 593. — Best. der Trübe des W. (Liverseege) 961. — Nachweis fäkaler Verunreinigungen v. Trinkwasser (Christian) 962. — Best. der HNO_3 bei Wasseranalysen (Lunge) 962; der H_2SO_4 im Trinkwasser (Raschig) 1048. — Unters. v. Trinkwasser (Roderfeld) 1373. — Best. kleinster Mengen Pb in W. (Kühn) 1563. — Einfl. der Ggw. von Öl im Kesselwasser u. seine Best. (Van Poelvoorde) 1572. — Best. der Oxydierbarkeit, der suspendierten Stoffe u. des Cl-Gehaltes von Abwässern (Segin) 1712; von kleinen Mengen Cu in W. (Phelps) 1713; der organ. Substanzen in W. (Utz) 1799.

Elektroanalyse.

Rotierende Anode u. Quecksilberkathode bei der Elektrolyse (Kollock u. Smith) 593. — Elektroanalyse (Dony) 871. — Schnelle Elektroanalyse von Metallen (Sand) 1459.

Mafsanalyse.

Best. des Titers der für N-Bestst. dienenden Lauge (Mach) 84. — Bezeichnungen und Berechnungen in der Mafsanalyse (Petersen) 963. — Best. freier Säure in Ggw. von Fe-Salzen (Ahlum) 1800.

Indikatoren. Indikator aus Rotkohl für d. Alkalimetrie (Petrow) 276. — Indikator (Woods) 593. — Kolorimetr. Affinitätsmessungen (Salm) 871. — Lakmus u. Phenolphtalein zur Best. der Alkalität oder Acidität v. Zuckerfabriksprodd. (Pellet) 963. — Diphenylcarbohydrasid als Indikator bei der Eisentitration mit Dichromat (Brandt) 1187.

Normallösungen. Titerstellung v. Jodlagg. (Metzl) 594. — Cu-Lsgg. (Pellet) 702. — Anwend. von Na-Carbonat u. -Oxalat als Urtitersubstanz in d. Acidimetrie (Sörensen u. Andersen) 1629.

Mikroskopische Analyse.

Malachitgrünagar zum Nachw. der Typhusbacillen im Stuhle (Nowack) 157. — Anwend. d. Azokarmins u. der Chromotrope (Heidenhain) 277. — Trichloressigsäure als Fixierungsmittel (Heidenhain) 276. — Färbung von Knochenknorpel (Heidenhain) 277. — Mikrophotographien von Gramineenspelzen (Neubauer) 498; bei Unters. von Futter- u. Nahrungsmitteln (Neubauer) 594. — Cytolog. Unters. (Rosenthal) 784. — Mikrochem. Rk. des Spermas (Cevidalli) 1509.

Analyse von Mineralien.

Best. d. Bestandteile v. Dolomit (Clowes u. Coleman) 197. — Feuchtigkeit und Konstitutionswasser im Bauxit (Lienau) 278. — Analyse von Eisenerz (Reimen) 278; v. Eisenerzen u. Schlacken (Macri) 395; (Namias) 1459; eines tonhaltigen Kalksteins (Hillebrand, Dudley, Richardson u. Stokes) 1874. — Quecksilbererze (Holloway) 1459.

Analyse anorganischer Verbindungen.

Trennungsgang ohne H_2S (Ebler) 157.

Metalloide.

Sauerstoff. Best. von O in Cu (Archbutt) 895.

Best. des Ozons (Treadwell u. Anneler) 159. 396. — Ozonnachweis durch Ag (Thiele) 594. — Prüfung von Hydrogenium peroxydatum medicinale (Rumpel) 197.

Schwefel. Titrimetr. Best. v. Sulfaten mit Benzidinchlorhydrat neben Thiosulfaten, Sulfiten u. Sulfiden (Huber) 159. — SO_2 im Wein (Carles) 280. — Best. der SO_2 in Nahrungsmitteln u. des S im Leuchtgas (Schumacher u. Feder) 280; des S in Petroleum u. bituminösen Mineralien (Garrett u. Lomax) 396; im Pyrit (Dennstedt u. Hassler) 396; (Hintz u. Weber) 1045; (Raschig) 1046. — Jodometr. Best. der gebundenen H_2SO_4 (Scholtz) 498. — Best. der H_2SO_4 bei Ggw. störender Substanzen (Lunge u. Stierlin) 594; der freien H_2SO_4 in Leder (Meunier) 702. — Sulfat- u. Schwefelbestst. (Folin) 872. — Best. des S in Zn-halt. Abbränden etc. (Lunge u. Stierlin) 878. — Entschweflungsgrad gerösteter Blenden (Hassreidter) 964. 1906. — Schwefelbest. in Kohlen (Neumann) 1049; im Eisen (Petrén) 1847. — Best. der SO_2 im Fleisch Mentzel) 1459.

Tellur. Best. der tellurigen S. u. der Tellursäure (Berg) 499.

Chlor. Analyse v. elektrolyt. Cl (Treadwell u. Christie) 396. — Verwend. des H_2O_2 zur Trennung der Halogene (Jannasch u. Zimmermann) 703.

Jod. Best. des J in Jodthymol (Cormimbœf) 280. — Nachweis von J-Verbb. (Merk) 397. — Best. des Gesamtjodgehalts in Jodvasogen etc. (Arnold u. Werner) 703.

Fluor. Nachw. v. Fluor in Nahrungsmitteln (Ville u. Derrien) 1629.

Stickstoff. Best. der HNO_3 u. HNO_2 (Meisenheimer u. Heim) 84. 499. — Gehaltsbest. v. konz. HNO_3 durch die D. (Veley u. Manley) 84; (Pützer) 84. — Best. der HNO_2 (Raschig) 281. — N-Best. in der Gerste (Bau) 897. — Best. der HNO_3 im Boden (Buhlert u. Fickendey) 500; in Nitraten (Bornwater) 703; v. NH_3 in gebrauchten Kalkflüssigkeiten (Proeter u. Mc Candlish) 1573. — Oxydation der HNO_2 durch H_2O_2; Best. v. Nitrat neben Nitrit (Busch) 1675. — Nachw. v. Nitraten in Alkalijodiden (Baroni) 1714. — N-Best. (Volkholz) 1800.

Phosphor. Best. der H_3PO_4 (Schenke) 1573; in Thomasmehlen (Mach) 85; in Thomasmehl, Knochenmehl etc. (Böttcher) 282; in Düngemitteln (Berju) 1049; des P in Faeces (v. Oefele) 290. — Schiedsanalysen (Fresenius) 1288. — Rkk. der drei Phosphorsäuren (Arnold u. Werner) 398. — Elektr. Tiegelofen bei Phosphatanalysen (Hausding) 874. — Nachweis kleiner Mengen von weifsem P (Schenck und Scharff) 1775; neben grofsen Mengen Phosphorsesquisulfür (Aronstein) 1906.

Arsen. Umgehung des H_2S (Ducommun) 86. — Best. v. As_2O_3 (Caspari u. Suppan) 160. — Bettendorfsches Reagens (Ferraro u. Carobbio) 398. — Elektrolyse v. As-Legg. (Neumann) 595. — Pt u. Cu als Aktivierungsmittel im Marshschen App. (Zoltan de Vamossy) 703. — Rkk. u. Bestst. v. AsH_3 (Reckleben u. Lockemann) 1049. — Best v. Spuren v. As u. die Unempfindlichkeit des Zn (Chapman u. Law) 784; geringer Mengen As (Bishop) 1460; des As (Bertrand u. Vámossy) 1461. — Reinigung v. Zn und HCl v. As (Thorne u. Jeffers) 1630. — Cu als Erreger im Marshschen App. (Gautier) 1630. — Elektrolyt. Best. von As in Tapeten, Stoffen etc. (Thorpe) 1714.

Kohlenstoff. Verkokungsprobe (Bender) 785.

Bor. Borsäurenachweis (v. Spindler) 86; (Fendler) 1051. — Empfindlichkeit der

Borsäurerk. mit Kurkuma (Wolfrum u. Pinnow) 1052. — Titration der Borsäure (Jörgensen) 1053. — Rk. des borsauren Na (Reichard) 1714. — Nachw. einiger Säuren (Castellana) 1187.

Silicium. Analyse v. Eisenerz (R.) 280. — Best. v. Si neben SiO_2 (Philips) 282. — Best. von Si im Roheisen (Rubricius) 500.

Metalle.

Trenn. d. Metalle d. Schwefelammoniumgruppe (Daitz) 1188. — Unters. v. Cu-Legierungen (Wilson) 1288.

Kalium. Reagens auf K (Alvarez) 283. — Offizinelles KBr (Cormimbœf) 1847.

Natrium. Analyse des Natronsalpeters (Bensemann) 283. 1288. — Na-Thiosulfat (Hübener) 704. — Best. kleiner Mengen Na_2SO_4 in $MgSO_4$ (Moßler) 1115; der Na-Phosphate (Ahlum) 1848.

Ammonium. Best. v. Alkalimono- u. -dicarbonaten (Cowley u. Catford) 398; kleiner Mengen NH_3 in Ggw. v. Harnstoff (Frenkel) 1681.

Calcium. Best. des Ca (Brunck) 1188.

Barium. Fällung des Ba als Chromat zur Trennung v. Sr u. Ca (Skrabal u. Neustadtl) 399.

Magnesium. Rk. v. Schlagdenhauffen (Grimbert) 1116; (Bellier) 1681.

Cer u. seltene. Glühlichtstrümpfe (Stillman) 704.

Chrom. Chrom- u. Manganbest. (Kleine) 160. 1573. — Anw. v. Ammoniumpersulfat zur Best. von Cr in Stahl (Walters) 595. — Wechselnde Empfindlichkeit beid. Kolorimetrie d. Cr (Horn) 1462.

Eisen. Best. des Fe im Ferrum reductum (Cormimbœf u. Grosman) 87. — Anw. v. $FeH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ zur Trennung des Fe vom Zn (Komar) 529. — Verh. v. $FeCl_3$ im Zinkreduktor (Randall) 874. 1289. — Rk. v. Fe-Salzen mit Na_2S (de Koninck) 964. — Trennung des Fe v. Mn, Ni, Co u. Zn (Funk) 1714.

Zink. Einheitl. internat. Best.-Methoden (Nissenson) 399. — Best. v. Zn in Zn-Al-Legierungen (Seligman u. Willott) 597. — Titrierung des Zn durch Kaliumferrocyanid (Murmann) 1632.

Mangan. Mn-Best. im Roheisen (Kietreiber) 400. — Anw. v. K-Perjodat zum Nachw. v. Mn, Co u. Zn (Benedict) 500. — Best. des Braunsteins in Quellen u. Stahlen (Brichant) 1573.

Nickel. Best. des Ni (Cormimbœuf) 597; geringer Quantitäten Ni in organ. Substanzen (Armit u. Harden) 1632.

Radium. Nachweis v. Ra in den Karlsbader Thermen (Knett) 400.

Blei. Best. des Pb (Sasse) 1715; (Mayer) 1715; als Jodat (Moser) 400; (Rupp) 597; in Legierungen (Giusti) 1462.

Quecksilber. Best. des Hg durch Hydrazinsalze u. des Hydrazins durch Hg-Salze (Ebler) 88. — Elektrolyt. Best. des Hg mittels rotierender Anode (Kroupa) 705. — Best. v. Hg u. J in antisept. Seifen (Seidell) 965; des Hg im Urin (Bürgi) 1463.

Silber. Best. des Feinsilbers in Münzen (Hoitsema) 965; opalescierender AgCl-Ndd. (Wells) 1053; v. Ag u. Au (Goldschmidt) 1116.

Kupfer. Best. des Cu mit Hydrazinsalzen (Ebler) 87; als Rhodanür (Murmann) 1116. — Jodometr. Best. des Cu (Gerlinger) 1574.

Wismut. Best. des Bi u. Trennung v. Cu, Cd, Hg u. Ag (Staehler u. Scharfenberg) 197; von den Schwermetallen (Salkowski) 198; v. Cd u. Cu (Moser) 966.

Kadmium. Best. des Cd (Baubigny) 1289. 1509; mit rotierender Kathode. Verh. des Cd-Nitrats (Flora) 400; als Oxyd (Flora) 401; in einem flüchtig. od. organ. Salz (Baubigny) 1761.

Wolfram. Analyse eines Wolfram-Zinn-Minerals (Angenot) 1053. — Trennung v. Wolfram u. Sn (Donath) 1574.

Titan. Einfluß des Ti auf die Best. des Al in Ggw. v. Fe_2O_3 u. H_3PO_4 (Pellet u. Fribourg) 88.

Vanadium. Vanadinbestst. (Heike) 283.

Zinn. Best. v. Sn in Cu-Sn-Legierungen (Levy) 88. — Elektrolyt. Trennungen des Sn vom Ni u. Co u. des Cu vom Sb (Puschin u. Trechcinski) 401.

Gold. Best. v. Metallen (Au, Pd) durch die Leitfähigkeit (Donau) 1116. — Goldprobierverf. (Schneider) 1117. — Kolorimetr. Best. kleiner Mengen von Au (Maxson) 1574.

Analyse von Zement, Glas etc. Karlsbader Salz (Ekkert) 401. — Tonerde (Cushman) 1633. — Portlandzemen (Meyer) 283. — Schnellbest. d. Schmelzbarkeit v. Schlacken (Vallety) 283.

Analyse organ. Verbindungen.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

Wiedergewinnung von J bei der Jodzahlbest. (Olig u. Tillmans) 783. —. Anwendung des CCl_4 im Laborat. (Graefe) 874.

Kohlenwasserstoffe. Best. des Paraffins in Mischungen mit Ceresin (Ulzer

u. Sommer) 966. — Best. kleiner Mengen Chlf. in der Luft, im Blut etc. (Nicloux) 597. — Best. von Naphtalin in Kohlengas (Gair) 598. — Rk. des Phenanthrens (Reichard) 1576.

N-haltige Derivate der KW-stoffe. Best. von Nitrotoluol in Nitrobenzol und Toluol in Bzl. (Raikow u. Urkewitsch) 1800. — Urotopin (Wöhlk) 408.

Alkohole. CH_2·OH-Best. in Formaldehydlsgg. mittels Chromsäure (Blank u. Finkenbeiner) 1675. — Farbenrk. des Cholesterins (Ottolenghi) 1463. — Rk. von Cholesterin mit δ-Methylfurfurol (Neuberg) 1761. — Analyse verd., rein wss. Glycerinlsgg. (Henkel u. Roth) 284. — Wertbest. des Glycerins (Schmatolla) 1761. — Best. der Lecithane (Koch u. Woods) 875. — Best. von organ. Sulfhydraten u. Thiosäuren (Klason u. Carlson) 1090. — Best. des Glykogens (Desmoulière) 1510.

Aldehyde. Einw. der Aldehyde auf HgO Unterscheidung v. Formaldehyd u. Acetaldehyd (Leys) 284. — Best. der CO-Gruppe in Aldehyden, Ketonen etc. (Smith jun.) 1289. — Nachweis von Formaldehyd (Goldschmidt) 402. — Formaldehyd u. seine Rkk. (Schuch) 501. — Best. des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Rüst) 705. — Formaldehydpastillen (Rüst) 1290. — Best. v. Chloralhydrat (Wallis) 1053. — Aufsuchen von Chloralhydrat in Leichenteilen (Bettink u. Van den Driesen Mareeuw) 1906. — Best. kleiner Mengen Benzaldehyd (Hérissey) 598. — Best. v. Vanillin (Hanuš) 89.

Ketone. Best. von Aceton (Auld) 1054; (Jolles) 1762.

Säuren. Gehaltsbest. von essigsaurem Na (Ullrich) 198. — Best. von Acetylgruppen (Sudborough u. Thomas) 502. — Best. von Acetyl- und Benzoylgruppen (Meyer u. Hartmann) 284. — Analyse der techn. Milchsäure (Philip) 1374. — Analyse von brausendem Na-Tartrat, Mg-Citrat od. Brausemagnesia (Baroni u. Guidi) 402. — Techn. Weinsäurebest. (Carles) 967. 1117. — Rkk. auf Acetessigsäure (Riegler) 1907. — Trennung von Cholin u. Betain (Staněk) 968. — Proben auf Cholin in physiolog. Fll. (Rosenheim) 285. — Nachweis von Cholin in der Cerebrospinalfl. (Donath) 285. — Best. des Cholins (Staněk) 1054. — Verwendung von Methylenblau zur Best. von Sulfosäuren aromat. Amino- u. Oxyverbb. (Vaubel u. Bartelt) 598. — Rk. auf Saccharin; Unterscheidung v. Cumarin u. Vanillin (Kastle) 1574. — Analyse des Saccharins (Fernau) 1715. — Best. von Pikrinsäureadditionsprodd. (Sinnatt) 402. — Nachweis von Salicylsäure in organ. Geweben u. Fll. (Vinci) 1801.

Derivate der Kohlensäure. Best. des CO in der Luft durch J_2O_5 (Gautier) 317; (Lévy u. Pécoul) 597. — Best. des CO in Gasgemischen (Gautier u. Clausmann) 1189. — Best. von CO_2 (Theodor) 402. — Best. des CS_2 im Bzl. (Stavorinus) 705. — Best. des Harnstoffs (Glassmann) 1054. — Einw. von NaOBr auf Harnstoff u. auf NH_4-Salze (Corradi) 1574. — Nachweis von Guanidin (Ackermann) 1762. — Volumetr. Best. der HCN (Guérin) 89. — Tüpfelrk. bei der Cyanbest. (Stavorinus) 1575. — Best. von Cyanaten neben Cyaniden (Wild) 1510. — Best. der Cyanate (Cumming u. Masson) 705.

Harnsäure und Derivate. Best. der Harnsäure im Harn mittels Jodlösung (Ronchèse) 1511. — Best. des Kaffeïns bei Ggw. von Acetanilid (Puckner) 162. — Anwendung des Eintauchrefraktometers in der Nahrungsmittelanalyse (Hanuš u. Chocenský) 1468.

Anwendung der Ehrlichschen Indolrk. für bakteriolog. Zwecke (Böhme) 408. — Best. des Indols (Herter u. Foster) 875. — Isonitrosork. des Phenyldimethylpyrazolons u. Derivv. (Sperling) 1118.

Eiweifsstoffe. Rk. des Formaldehyds u. der O-Verbb. des N u. zugleich eine Farbenrk. der Eiweifsstoffe (Voisenet) 90. — Klin. Eiweifsbestst. mit dem Refraktometer (Reiss) 706. — Farbenrkk. der Eiweifskörper, des Indols u. Skatols mit aromatischen Aldehyden u. Nitriten (Steensma) 968. — Nachweis von Pepsin durch die Biuretrk. (Cowie u. Dickson) 1118. — Best. von Kasein (Arny u. Pratt) 1576. — Bewertung u. Gebrauch von Leim u. Gelatine (Alexander) 1189.

Kohlehydrate. Polarimetr. Best. der Stärke (Ewers) 91; des Zuckers (Wiechmann) 160. — Bestst. mit dem Eintauchrefraktometer (Wagner) 91; (Matthes) 785. — Best. des Zuckers (Wolff) 92; mit Fehlingscher Lsg. (Lavalle) 599; (Kelhofer) 1189. — Fehlerquellen bei Verwend. v. Tierkohle beim Nachweis von Stärkesirup (Lührig) 285. — Best. der Trehalose in den Pflanzen mittels Trehalase (Harang) 404. — Zuckerbest. mit dem Eintauchrefraktometer (Wagner u. Rink) 599. — Farbenrkk. der Zuckerarten (Schoorl u. Van Kalmthout) 706. — Best. der Pentosen (Jolles) 706. 1290. 1676; des Zuckers in Lsgg. Formeln zur Berechnung von Fruktose und Glucose

(Kicton) 785. — Best. von Stärkesirup (Matthes u. Müller) 786; des Traubenzuckers (Glassmann) 875; (Arnold) 1762. — Einfluſs des Bleiniederschlages auf die Fällung der Zucker (Pellet) 969; auf die Polarisation der Zucker (Horne) 969. — Best. d. Zuckergehalts in Eisenzuckerlsgg. (Fernau) 969. — Zers. der Laktose durch Laktase (Porcher) 969. — Konservierung von Säften durch $HgCl_2$ (Ehrmann) 978. — Zuckertitration (Wagner) 1189. — Best. der in Eiweiſskörpern enthaltenen Zuckergruppe (Krummacher) 1374. — Analyse der Melassen (Lacombe u. Pellet) 1375. — Verdeckung des Traubenzuckers u. des Glucosamins durch andere in Lsg. befindl. Körper (Lewinski) 1464. — Best. der Saccharose in italien. Rüben (Viviani u. Galeati) 1628. — Fehlerquelle bei der Best. des Zuckers in der Rübe durch alkoh. Digestion (Pellet) 1676. — Nachweis von Zucker in Macis u. Zimt (Spaeth) 1801. — Analyse von Zuckergemischen (Browne jr.) 1849.

Alkaloide. Best. der Chinonalkaloide mittels ihrer Doppelthiocyanate (Robertson) 199. — Rkk. des Piperins (Reichard) 290; des Pikrotoxins (Reichard) 788; des Cocains (Reichard) 974. 1764; des Morphins (Radulescu) 1378; (Reichard) 1465. — Best. der Alkaloide der Rhizome von Veratrum album (Bredemann) 606. — Alkaloide der Koka von Java (de Jong) 708. — Best. v. Alkaloiden mittels Kaliumwismutjodidlsg. (Jonescu) 1808. — Alkaloidreagenzien und deren mikrochem. Verwendung (Herder) 1910.

Farbstoffe. Unters. der Farbstoffe auf der tier. Faser (Green, Yeoman u. Jones) 1119.

Gerbstoffe. Analyse von Gerbstoffen (Coudon) 98. — Nachweis von Eisenpartikeln im Sumach (Becker) 98. — Gerbstoffforschung (Thoms) 291. — Gerbstoff- u. Aciditätsbest. in Gerbebrühen (Vaníček) 292. — Ausfällbarkeit von Gerbstoffen durch NH_4-Salze (Virchow) 292. — Best. der Gallusgerbsäuren in den Gerbstoffmaterialien (Manea) 406. — Strychnintannat u. seine Anwendung in der Analyse von Gerbmaterialien (Trotman u. Hackford) 406. — Gerbstoffbestst. (Fernau) 709. — Vergleichsanalysen mit gewachsener Tonerde (Wislicenus) 1296. — Ba- u. Ca-Salze der Gallus-, Protokatechu- u. Digallussäure (Procter u. Bennett) 1577. — Gerbmaterialanalyse (Small) 1718. — Extraktion von Gerbmaterialien (Veitsch u. Hurt) 1808. — Chromiertes Hautpulver (Kopecky) 1851.

Mineral- und Erdöle. Petroleumunters. (Uts) 162. — Best. des Ölgehaltes in Paraffinschuppen (Neustadtl) 609; (Bleiberg) 789. — Techn.-physik. Prüfung der Schmiermaterialien (Kirsch) 789.

Ätherische Öle u. Harze. Terpentinöle des Handels (Vaubel) 199. 1465. — Best. der Aldehyde im Citronenöl (Bertè) 293. — Rk. des Terpineols (Reichard) 403. — Best. des Kampfers in Kampferliniment (Lothian) 1907. — Ermittlung des Reinkautschuks (Ditmar) 1297; in Kautschukartikeln (Ditmar) 293. — Best. des F. von Pech etc. (Wendriner) 293. — Perubalsam (Uts) 507. — Rohkautschukbest. (Ditmar) 608. — Unters. von Copaivabalsam (Uts) 709. — Harzöl (Uts) 1117. — Löslichkeit des bloſs mit S vulkanisierten Kautschuks u. von Kautschukwaren in Pyridin u. Essigester als Lösungsmittel für Kautschukharze (Ditmar) 1297. — Rohkautschuksorten Ostafrikas (Schellmann) 1911. — Best. der VZ. von Balsamen (Uts) 1297. — Unterscheidung des Braunkohlenteerpeches von anderen Pechen (Graefe) 1678. — Unters. von Harzleim (Beadle u. Stevens) 1803. — Verwendung von Dimethylsulfat zur Best. von Teerölen in Gemischen mit Harzölen u. Mineralölen u. dessen Verh. gegen fette Öle, Terpentinöl u. Pinolin (Valenta) 1912. — Nachw. von Verfälschungen im Naturasphalt (Koehler) 608. — Best. des F. von Asphalt (Graefe) 1633.

Fette und fette Öle. Fettgehalt des Centrifugenschlammes (Gordan) 95. — Ausländische Fette u. Öle (Schroeder) 287. — Unters. der Fette auf Fettsäure mittels des Fettanalysators (Stiepel) 603. — Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten (Olig u. Tillmans) 787. — Best. des Fettgehaltes in Ölsamen (Ruppel) 1293. — Reagens auf Fette (Twitchell) 1876. — Fettanalyse (Grosser) 1802; (Fahrion) 1908.

Dikafett (Lewkowitsch) 405. — Fett von mit ölhaltigen Futtermitteln gefütterten Schweinen (Farnsteiner, Lendrich und Buttenberg) 604. — Fett der Muskeln des Pferdes u. Rindes (Hefelmann u. Maus) 1292.

Mineralölanalyse u. -industrie (Singer) 96. — Einw. von HNO_3 auf Öle (Uts) 96. — Best. des Wassergehaltes von Ölen, Fetten, Seifen, Harzen u. s. w. (Marcusson) 289. — Farbenrkk. der Leberöle (Vogt) 289. — Farbenrk. für Lebertran (Uts) 1909. — Nachw. von geblasenen Ölen in Mischungen mit Mineralöl (Mar-

cusson) 507. — Sesamölrkk. (Soltsien) 787. — Bishopsche Rk. (Marcille) 972. — Ultramikroskopie der Oleosole (Schneider u. Just) 1190. — Unters. v. Leinölbodensätzen (Kochs) 1377. — Nachweis fremder Öle in Nufsöl (Balavoine) 1677. — Kreissche Rkk. zum Nachweis alter Fette (Kreis) 1716. — Amerikan. Dorschlebertrane (Tolman) 1716.

Butter u. Margarine. Beurteilung der Butter (Lührig) 608; (Juckenack, Pasternack) 1055; (Siegfeld) 1763. — Butterprüfung (Vogtherr) 787. 1055. — Nachweis von Kokosfett in Butter (Robin) 972; (Wijsman u. Reijst) 1294. — Silberzahlenmethode zum Nachweis von Kokosfett in Butter (Jean) 1716. — Margarine mit unverseifbaren Zusätzen (Soltsien) 1851.

Seifen u. Kerzen. Hydrolyse v. Seifen (Cohn) 788. — Fettsäurebest. in Textilseifen (Krüger) 876. — Nachweis eines durch CS_2 extrahierten Olivenöls in Seifen (Vamvakas) 972. — Analyse der Seifen (Fahrion) 1294.

Wachse. Best. der Konstanten v. Carnaubawachs (Radcliffe) 1191. — Unters. von gelbem Wachs (Bohrisch u. Richter) 1717.

Milch. Sinacidbutyrometrie (Lotterhos) 93; (Beyer) 286; (Adorján) 1464; u. Salmethode (Sichler u. Richter) 1716. — Salmethode zur Milchfettbest. (Küttner u. Ulrich) 970; (Wieske) 1676; (Winckel) 1676. — Gerbers Salmethode (Beger) 1190. — Fettbest. in Milch (Dekker) 287; (Keulemans) 506. — Guajakrk. der Milch (Arnost) 93. — Best. des Schmutzgehaltes in der Milch (Weller) 94. — Präservierung v. Milchproben (Siegfeld) 94. — Haltbarkeitsprüfung der Milch (Morres) 161. — Aldehydzahl der Milch (Steinegger) 286. — Best. u. Geschwindigkeit des Verschwindens von Formaldehyd in Milch (Williams u. Sherman) 600. — Formalin gegen Pfropfenbildung bei der Milchfettbest. (Beger) 602. — V. v. Cholesterin u. Lecithin in Milch (Siegfeld) 602. — Brauchbarkeit der fuchsinschwefligen S. zum Nachweis v. Formalin in Milch (Utz) 602. — Genauigkeit des Wollnyschen Refraktometers, der Gottliebschen u. der Gerberschen acidbutyrometrischen Fettbest. (Schrott-Fiechtl) 603. — Beurteilung v. Milch (Droste) 876. — Baudouinsche Rk. im Milchfett des Menschen (Engel) 876. — Best. v. H_2O_2 in Milch u. ihre Erhaltung durch H_2O_2 (Amberg) 1054. — Mit H_2O_2 behandelte Milch (Adam) 1375. 1677. — Milch (Mayer) 1189. — Einfluſs des Zusatzes v. Essigsäure od. A. zur Milch bei der Best. der Trockensubstanz (Segin) 1190. — Best. der albuminoiden Subst. der Milch (Trillat u. Sauton) 1512. — Unters. der pasteurisierten Milch (Buttenberg) 1676. — Mechan. Verfälschung der Kaffeesahne (Reifs) 1677. — Gefrierpunktsbest. bei der Milchunters. und anormale Milch (Bonnema) 1907. — Oxydationsindex der Milch (Commanducci) 1908.

Käse. Best. der N-haltigen Bestandteile des Emmentaler Käses (Winterstein u. Bissegger) 971. — Holländischer Käse (Cribb) 1762.

Eier. Analyse v. Eigelb (Schorlemmer u. Sichling) 1377.

Blut. Nachweis v. Blutfarbstoff mit Benzidin (Schumm u. Westphal) 507. — Best. der Oxydasen im Blut (Jolles) 707. — Chem. Nachweis des Blutes (Willenz) 1512.

Fleisch u. Fleischextrakte. Unters. von Fleischextrakten durch Best. des organ. P (Siegfried und Singewald) 94. — Konservierungssalze für Hackfleisch (Matthes u. Müller) 95. — Nachweis v. Pferde- u. Fötenfleisch durch den Glykogengehalt (Martin) 1291.

Enzyme. B. von Tyrosin bei der trypt. Proteolyse (Brown u. Millar) 404. 1055. — Unters. v. proteolyt. u. gelatinolyt. Enzymen (Fermi) 1512.

Marmelade und Fruchtsäfte. Zus. diesjähriger Fruchtsäfte (Lührig) 502. — Beurteilung von Fruchtsäften (Ludwig) 1291; u. -sirupen (Dominikiewicz, A. u. M.) 503. — Himbeersaft (Baier) 504; (Morschöck) 504; (Juckenack) 504; (Beythien u. Waters) 504. — Böhmische Himbeersäfte u. -sirupe (Kržižan u. Plahl) 1290. — Himbeerrohsäfte aus 1905 (Hefelmann, Manz u. Müller) 1850. — SS. des Himbeersaftes (Kayser) 1851. — Extraktbest. (Lepère) 599. — Limonadenessenzen (Utz) 600. — Citronensaft (Lührig) 1801. — V. von Äpfelsäure u. Citronensäure in Früchten u. Fruchtsäften (Kunz u. Adam) 1849.

Mehl. Guajakrk. in der Best. der Mehlsorten (Corsini) 93. — Feinheitsbest. der Mehle (Wender) 505. — Beurteilung von Eierteigwaren u. Zersetzlichkeit der Lecithinphosphorsäure (Matthes) 1511. — Opt. Best. des Gliadins in Getreidemehlen (Marion) 1762.

Schokolade, Kakao. Kakaoschalen (Jaeger) 505. — Best. der Fremdstoffe in Kakao u. Schokolade (Bordas u. Touplain) 1375. — Fettbest. im Kakao (Tschaplowitz) 1715; (Kirschner) 1802.

Brot. Wertbest. von Weizensorten von Ernten aus 1903 u. 1904 (Harcourt) 970. — Alkoholgehalt des Brotes (Pohl) 1802.

Graupen etc. Nachweis von Talk u. Farbstoffen in Graupen u. Reis (v. Raumer) 506.

Essenzen. Spiritusstärke von Essenzen (Mann) 605.

Wein. Säuregrad des Weines (Paul u. Günther) 96. — Best. des Gerbstoffgehaltes der Weine (Kràmasky) 405; des Alkoholgehaltes der Weine (Dugast) 405; der Weinsäure im Wein (Hubert) 605. — Beurteilung von Schaumweinen (Bein) 605. — Best. der flüchtigen SS. im Wein (Roos u. Mestrezat) 973. — Nachweis von Citronensäure im Wein (Krug) 1056. 1803; (Mayer) 1803. — Biolog. Studie der Weine. Anwendung zur Analyse (Cordier) 1295. — Wertbest. in den Analysenberechnungen der Weine. Best. des Wasser-, Zucker- u. Spirituszusatzes (Carimantrand) 1295. — Best. des Zuckers in Traubenweinen u. Likörweinen (Carimantrand) 1296. — Nachweis nichtflücht. Mineralsäuren in Wein (Billon) 1717.

Essig. Beurteilung von Weinessig etc. (Jonscher) 606. — Unterscheidung von Gärungsessig u. Essigessenz (Schmidt) 1677.

Bier. Refraktometr. Bieranalyse (Ackermann u. Toggenburg) 1191.

Braumaterialien. Extraktbest. in Gersten (Graf) 600. — Sortierung der Gerste (Bergdolt) 1296. — Farbbest. der Würze (Hanow) 1910.

Gewürze. Ist der wss. Auszug der Macis opt.-aktiv? (Utz) 97. — Beurteil. von Safran (Jonscher) 290. — Verfälschung von Pfefferkörnern (Teyxeira u. Bimbi) 1056. 1576.

Drogen. Farbenrkk. von Drogen mittels Mineralsäuren (Weigel) 198.

Harn. Zuckernachweis im Harn (Rank) 98; durch Gärung (Pflüger) 974. — Zuckerbest. im Harn (Levy) 1513. — Unterscheidung der Zuckerarten im Harn (Eschbaum) 1763. — Hemmung der Nylanderschen Zuckerrk. bei Quecksilber- u. Chloroformharn (Bechhold) 161. — Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harn (Grimbert) 199. — Best. der Homogentisinsäure im Harn (Garrod u. Hurtley) 262. — Nachweis von Acetessigsäure im Harn (Mayer) 406. — Einw. von J auf Acetessigsäure u. deren Nachw. im Harn (Bondi) 707. — Nachw. der Glyoxylsäure im Harn (Inada) 606. — Best. der Harnsäure im Vogelharn (Kóssa) 973. — Mkr. Auffindung von Cylindern u. Cylindroiden im Harn (Amann) 973. — Fehlerquellen bei der Best. des Acetons im Harn (Borchardt) 1296. — Harnacidimetrie (Vozárik) 1576.

Fäces. Gehalt des menschl. Kotes an P-haltigen Substanzen (v. Oefele) 290.

Lacke und Firnisse. Handelsgrade von Lack u. ihre Bewertung (Umney) 98. — Begutachtung von Leinölfirnis (Treumann) 293.

Tabak. Best. der organ. SS. im Tabak (Tóth) 709.

Sprengstoffe, Zündwaren. Unters. v. Zündmassen (Bender) 99; v. Sicherheitssprengstoffen (Dynamit-Akt.-Ges. vorm. A. Nobel & Co.) 1297.

Verschiedenes. Nachweis von Tabak u. Sumach in Kesselsteingegenmitteln (Ahlum) 99. — Prüfung von Schreibtinten (Munson) 1852.

Siehe auch: **Hygiene und Nahrungsmittelchemie**, S. XXXVI bis XXXVIII.

Toxikologische, gerichtliche und klinische Analyse.

Pb-haltige Abziehbilder (Weber) 1465.

Best. der Giftigkeit chem. Verbb. durch Bluthämolyse (Vandevelde) 1678. — Toxikolog. Mitteilungen (Robertson u. Wijnne) 1912. — Nachw. einer Veronalvergiftung (Frerichs, G. u. H.) 1912.

Forense Reminissenzen aus Transvaal (Schmits-Dumont) 94. — Forensischer Nachweis der Herkunft des Blutes (Neisser u. Sachs) 407; Blutnachweis (Uhlenhuth) 789; (Beumer) 789. — Unterscheidung eiweifshaltiger Körpersäfte (Van Itallie) 692. 1056. — Bedeutung der Hämolysine u. Hämagglutinine für die forens. Unterscheid. von Menschen- u. Tierblut (Marx) 790. — Unterscheid. von Tier- u. Menschenblut (Arnold u. Werner) 1378; (Van Itallie) 1378.

Klinische Eiweifsunterss. (Abderhalden) 1056; Fettprobe für die Fäces (Hecht) 1513. — Best. der verdauenden Kraft von Fll. (Meier) 1679.

XIII. Technische Chemie und Patente.*)

Apparate.

Osmoseapp. (Gröger) 100. — Dest.-App. für Ammoniakwasser etc. (Francke) 107*. 1638*; für Teer etc. (de Clercq Patent-Ges. z. Fabr. v. Teer- u. Dachpappenmaschinen) 721*. — Sättigungskasten f. d. Gewinnung v. $(NH_4)_2SO_4$ (Berlin-Anhalt. Maschinenbau-Akt.-Ges.) 107*. — Abdampfen im Vakuum v. Legg., die feste Körper enthalten (Lewkowitsch) 294. — Speisewasserreiniger (Basch) 408; (Redenbacher) 609. — Absorptionsapp. für SO_2 (Schlamp vom Hofe & Co.) 419*. — Liegender Koksofen zur Erhöhung der Ausbeute an Teer u. NH_3 (v. Bauer) 718*. — Mehrfache Wärmeausnützung in Verdampfapp. (Theisen) 983*. — Mahlmühlenexplosionen u. gefährlicher Staub (Smith) 974. — Fabrikation eines reinen Kalks; Behandlung des Schlammes der Zuckerfabrik (Cayen) 975. — Gas- u. Halbgasofen (Tafel) 1057. 1804; (Weishan) 1119. — App. zur Gewinnung v. auf festen Nährböden kultivierten Mikroorganismen (Cordier) 1378. — Vorrichtung zur Trennung verschieden schwerer Fll., insbes. v. W. u. Öl (Bibolini u. Baulino) 1386*. — Offener Schmelztiegel mit Scheidewand an der Ausgußstülle (Sommer) 1387*. — Rückstandsbildg. in Luftkompressoren u. Cylindern v. Heißdampfmaschinen (Stolzenburg) 1578. — Vorrichtung zum Eindampfen v. Sole bei gleichzeit. Gewinnung hochgespannten Dampfes (Moll) 1682*. — Zerstäubungsdüse für W. (Primavesi) 1804. — Probestecher für Saturationsschlamm (Reif) 1852. — App. zur Herst. von Luftgas (Sperk) 1859*.

Bergbau.

Entw. der Kaliindustrie (Precht) 507. — Glimmer- u. Glimmerindustrie (Colles) 1057.

Elektrochemie.

Verminderung d. sekund. Rkk. bei elektrolyt. Prozessen (Konsort. f. elektrochem. Industr.) 106*. — Entwässerung oder Entäftung mineral., pflanzl. u. tier. Stoffe mittels Elektroosmose (Farbwerke) 1071*. — Elektrotechnik (Gerland) 1298. „Bijur"-Akkumulator (Heinemann) 100. — Akkumulatorentechnik (Roloff u. Siede) 1379. 1804. —. Kombiniertes Thermoelement (Bristol) 165*. — Elektroden für elekrolyt. App. (Kellner) 416*. — Erhöhung der elektr. Isolationsfähigkeit v. Marmor (Chem.-techn. Fabr. Dr. Brand & Co.) 518*. — Ni-O-Verbb. enthaltende u. mit besserleitenden Stoffen versetzte wirksame M. für positive Polelektroden von alkal. Sammlern (Edison) 518*. — Verminderung der Phasenverschiebung im Stromkreise bei Behandlung v. Gasen mit elektr. Flammenbögen (Badische) 1303*. — Schmelzsicherung mit 2 parallel geschalteten Leitern (Kallmann) 1385*. — Aus mehreren Kohlenstücken zusammengesetzte Polelektrode f. galvan. Elemente (Kolosche) 1385*. — App. zur Gewinnung des Mg (Haag) 1465. — Vorrichtung z. Elektrolyse v. Salzen mittels fl. Metallkathode (Ashcroft) 1639*.

Technologie des Wassers.

Beurteilung des Ozonverf. für die Sterilisation des Trinkw. (Schreiber) 610. — Enteisenung v. Einzelbrunnen (Schreiber) 610. — Verss. an einer Versuchsanlage der Jewell Export Filter Compagnie (Schreiber) 710. — Kupferröhren für Hauswasserleitungen (Prinz) 878. — Reinigung der für industrielle Zwecke bestimmten WW. (Penjakow) 877. — Verh. v. Kesselspeisewasser im Dampfkessel u. Korrosionen v. Dampfkesseln (Frischer) 975. — Kesselspeisewasser u. dessen Abscheidungsprodd. (Krížan) 1633. — Mittel gegen Kesselsteinbildung (Wigersma) 975. — Reinigung von W. durch Permanganate bei Zuleitung des elektr. Stroms (Pellas u. Legrand) 984*. — Sauerkeit der Gebrauchsww. als Ursache der Rostlust u. Mörtelzerstörung (Wehner) 1466. — Reinigung des W. (Dünkelberg) 166* 1852.

Abwässerreinigung und -beseitigung.

Abwässerbeseitigung von Rastenburg (Schreiber u. Imhoff) 610; v. Neustrelitz

*) *Patente* siehe auch unter Apparate und unter den einzelnen Verbb. der Anorganischen und der Organischen Chemie.

(Günther u. Reichle) 610. — Indikatoren für die Beurteilung biolog. gereinigter Abwässer (Spitta u. Weldert) 711. — Reinigung der Abwässer der Mineralölraffinerien (Donath) 790. — Nitrifikation u. Reinigung der Abwässer (Chick) 1057. — Entwässerung u. Verwertung v. Klärschlamm (Grosse-Bohle) 1200*. — Wiedergewinnung der in den Abwässern von Seidenfärbereien enthaltenden Sn-Verbb. (Schmitz) 1305*. — Biolog. Abwasserreinigung in Deutschland (Imhoff) 1466. — Brauchbarkeit verschiedenartigen Materials zum Aufbau v. Tropfkörpern (Weldert) 1467. — Kontrolle der Wrkg. v. Abwasserreinigungswerken (O'Shaughnessy) 1853. — Abwasser der Papierfabriken; Reinigung der Sulfitlaugen (Vogel) 1853. — siehe auch: Hygiene u. Nahrungsmittelchemie, S. XXXVI.

Allgemeine technische Verfahren.

Entfernung v. Fettextraktionsmitteln aus leimgebenden Materialien (Bergmann u. Berliner) 110*. — Thermitanwendung (Stütz) 408. — Behandl. v. pulverförmigen Erzen etc. im elektr. Ofen (Galbraith u. Steuart) 518*. — Verdünnen od. Absaugen von Gasen oder Dämpfen mittels einer Fl. (Reiff) 623*. — Kompression von Gasen u. Dämpfen (Pape) 623*. — Verf., schwer benetzbare pulverförm. Substanzen leicht benetzbar zu machen (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikat.) 983*. 984*. — Reinigung v. Rauch od. Staub enthaltendem Gas mittels gepulverten Materials (Soc. anonyme métallurgique „Procédés de Laval") 1302*. — Reinigung v. Ware durch den elektr. Strom (Coleman) 1578.

Filter.

Auswaschen von Filtermasse (Buhmann) 983*.

Komprimierte Gase, Bomben etc.

Herst. u. Bedeutung des industriellen O (Pictet) 8. — Sauerstofflaschenexplosionen (Nowicki) 1192. — Zerlegung v. Gasgemischen (Lachmann) 1384*. — Trennung der Bestandteile v. fl. Luft (Pictet) 1637*. — Vorrichtung zur Herst. von fl. Luft (Pictet) 1639*.

Metalloide.

Darst. der Polythion- u. Sulfopolythionsäuren zur Zündholzfabrikation (Riedel) 166*. — Verdichtung v. Schwefeldämpfen mittels einer Fl. (Soc. anonyme métallurgique „Procédés de Laval") 1303*.

Niedenführsches Intensivsystem (Neumann) 100. 1578. — Schwefelsäurekontaktprozefs (Badische) 408. 1058; (Messel) 1058; (Winteler) 1058. — Ventilatoren im Schwefelsäurekammerverf. (Schliebs) 408. 1918; (Hüppner) 710; (Niedenführ) 878; (Hartmann u. Benker) 975. — Einrichtung zur Konzentration von H_2SO_4 (Krell) 418*; (Hartmann u. Benker) 1804. — Befreien der Kammergase der H_2SO_4-Fabrikation v. H_2SO_4 (Cellarius) 420*. — Verlust von Salpeter im Kammerprozefs (Inglis) 1192. — Mineralsäuren, Soda und Chlorkalk (Reusch) 1578. — Darst. von H_2SO_4 (Neumann) 1637*. — Bleikammerprozefs (Meyer) 1765. — Schädlichkeit des As beim Platinkontaktverf. (Akt.-Ges. für Zinkindustrie vorm. W. Grillo) 1804. — Gewinnung v. reinem Se aus Bleikammerschlamm (Koch) 984*.

Darst. von HCl und HBr aus ihren Bestandteilen (Hoppe) 418*.

Darst. v. HNO_3 zur Sprengstofffabrikation (Winteler) 200. — Unterrichtslaboratorien. Nutzbarmachung des Luftstickstoffs (Witt) 409. — Salpetersäure aus Luftstickstoff (Winteler) 711. — Verwertung des Luftstickstoffs (Neuburger) 791. — Gewinnung v. HNO_3 aus Luft (Bodenstein) 792. — Theorie der N-Verbrennung (Guye) 1058. — Techn. Gewinnung der HNO_3 (Wenzel) 1192. — Elektrochem. Darst. der HNO_3 (Friderich) 1765. — Darst. v. Nitriten (Farbenfabriken) 1198*; v. Nitrit (Binsfeld) 1303*.

Darst. v. nitritfreiem $(NH_4)NO_3$ (Rudeloff) 420*; v. $(NH_4)NO_3$ (Naumann) 420*.

Elektrolyt. Fällung von Sb (Langness u. Smith) 595.

Reinigung von Kohlenstaub u. Trennung des Graphits vom Begleitgestein mittels Öl u. W. (Darling) 1299*. — Darst. gereinigter Tier-, bezw. Knochenkohle mittels einer Säure (Banfi) 1302*. — Eisenschüssiger Koks aus Kohle und Gichtstaub (Auerbach) 1913.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Elektrolyt. Darst. von in Alkalihydroxyd oder -carbonat leicht überführbaren Alkaliverbb. neben Cl (Wunder) 107*. — Ggw. v. Chlorat in $NaNO_3$ (Grimbert) 793.

Gewinnung von Kieserit (Gewerkschaft Carlsfund) 420*; von KCl aus Kalirohsalzen (Maurer) 421*. — Fabrikation

der Alkalidichromate (Beltzer) 712. — Elektrolyt. Perchlorate (Couleru) 1298.
Beseitigung der Endlauge der Kalifabrikation (Wagner) 715*. — Darst. eines hochprozent. MgO_2 (Krause) 1198*.
Gewinnung vollkommen wasserfreier Tonerde (Comp. des produits chim. d'alais et de la camarge) 421*. — Darst. eines bas. Al-Sulfats (Spence u. Sons limited) 1064*.

Glas- und Tonwaren.

Reinigen von Glas, poliertem Metall etc. (Durham Guyon Comp.) 622*. — Glasindustrie (Dralle) 879. — Differentiation der Magmen (Schweig) 1119. — Stetiges Erschmelzen v. Glas etc. mittels elektr. Widerstandserhitzung (Haucke) 1210*.
Erzeugung von Gegenständen aus geschmolzenem Quarz (Bredel) 165*; von blasenfreier Quarzglasschmelze im Schmelzofen (Bredel) 1387*. — Quarzglas (Day u. Shepherd) 1918.
Herst. von Metallreflexen auf Glasuren (Franchet) 410. — B. der Metallreflexe auf Töpferwaren (Franchet) 410. — Gießen des Tons (Foerster) 411. — F.-Best. keramischer Prodd. (Heraeus) 878. — Tone (Cushman) 1633.

Phosphate, Dünger.

Darst. eines Düngemittels aus Torf u. dgl. (Gerdes jr.) 517*. — Ausnützung wl. u. unl. Kalimineralien zu Düngezwecken (Plock u. Mehner) 1123*. — Darst. eines Düngemittels aus Phosphoriten od. Mineralphosphaten (Mathesius) 1308*; eines künstl. Düngemittels (Heine) 1383*. — Spontane B. von Dicyandiamid in den Calciumcyanamid enthaltenden Düngemitteln (Perotti) 1467.

Zemente, Kitte, Baumaterialien.

Herst. eines zementartigen hydraulischen Pulvers aus Hochofenschlacke (Mathesius) 166*. — Technolog. Forschung in der Zementfabrikation (v. Arlt jr.) 611. — Herst. von Zement (Pohl) 626*. — Beziehung des Vol.-Gew. des rohen Zementmaterials zur Ausbeute bei einem rotierenden Ofen (Hess) 976. — Hydratation des Portlandzements (Rohland) 1058. — D. u. Glühverlust der Zemente (Gary) 1379. — Best. des hydraul. Wertes vulkan. Puzzolane (Manzella) 1710.
Darst. künstl. Marmors (Dtsch. Kunstmarmorwerke) 1212*.
Künstl. Steine (Burchartz) 294. — Herst. feuerfester Steine (Thomas) 627*; einer künstl. Steinmasse (Sundell) 627*. — Härteprozeß in der Kalksandsteinfabrikation (Seldis) 793.
Zerstörung an aus Zementbeton hergestellten Baumaterialien (Thörner) 200. — Best. der Wärmedurchlässigkeit von Baumaterialien (Kirsch) 794. — Bewertung von Lehmen u. Tonen zur Backsteinbereitung (Wagstaffe) 1059.
Ultramarin (Wunder) 976.
Veränderungen an Beton im Seewasser (Gary) 294. — Schub- u. Scherfestigkeit des Betons (Martens) 294.

Salze schwerer Metalle.

Darst. von ZnS (de Stucklé) 1205*. — Zinnober u. Berlinerblau (Guigues) 1634.

Metallurgie.

Metallurgie (Outerbridge) 412; u. Hüttenkunde (Neumann) 101. 1805. — Gewinnung sämtlicher in Erzen enthaltener Metalle (Baxeres de Alzugaray) 624*. — Schweben der Erze (Swinburne u. Rudorf) 977.

Aufbereitung.

Mechan. Scheidung sulfidischer Erze von ihrer Gangart (Gillies) 105*; der S-Metalle von der Gangart (Delprat) 1635*. — Verf., Fe-haltige Stoffe für die Verhüttung auf Eisen geeignet zu machen (Solbisky) 109*. — Magnet. Aufbereitung P-reicher Eisenerze (Simmersbach) 163. — Aufbereitung der Erze (Louis) 412; mittels Öl u. W. (Sulman, Picard u. Ballot) 416*. — Brikettierung der Eisenerze u. Prüfung der Erzziegel (Wedding) 611. — Saigern (Friedrich) 1059. — Abrösten roher geschwefelter Erze (Savelsberg) 1211*.
Hochofengase beim Hängen der Gichten (Kraynik) 412. — Darst. von Cu etc. in blasenfreier Beschaffenheit (Pfaffenberger) 1387*. — Hochofenwesen (Simmersbach) 1579. — Gichtstaub als Ursache der Schachtzerstörung in Hochöfen (Osann) 1579.

Eisen.

Zementieren (Ledebur) 611; (Guillet) 1913. — Erhöhung der Ausbeute an Cyan- oder NH_3-Verbb. bei dem Hochofenbetrieb (Reininger) 722*. — Überbelastung von Eisen durch Zug und Druck (Muir) 1579.
Schlacken (Turner) 295; der Hochöfen

(Boudouard) 1765. — Schmelzbarkeit von Hochofenschlacken (Boudouard) 295.
Verarbeitung fl. Roheisens im basisch zugestellten Martinofen (Dichmann) 412. — Frischen von Roheisen (Young) 1201*. — Zus. des Roheisens (Goerens) 1579.
Chemie im Gießereibetriebe (Henning) 295. — Wrkg. gewisser Elemente auf die Struktur von Gußeisen (Hiorns) 977. — Einfl. der Reihenfolge von Zusätzen zum Flußeisen auf die Widerstandsfähigkeit gegen H_2SO_4 (Bauer) 1379.
Darst. von schmiedbarem Eisen aus Roheisen etc. (Massenez) 1201*. — Beurteilung des Eisens aus seinem Kleingefüge (Kralupper) 1914.
Wrkg. kombinierter Streckungen auf die elastischen Eigenschaften des Stahls (Hancock) 879. — Vanadium als Stahlbildner (Smith) 1634. — Elektr. Stahlerzeugung (Otto) 1805.

Unedle Metalle.

Darst. Fe-freier Metallsulfate aus Metallsulfiden (Meurer) 882*.
Raffinieren von Zn etc. durch Dest. (Callmann und Bormann) 112*. — Zugutemachung Zn-haltiger Erze u. Hüttenprodd. (Zinkgewinnungsgesellsch.) 165*. 1916*. — Vorrichtung zum Entfernen des überflüssigen Zn aus verzinkten Röhren (Krieger) 166*. — Zinkindustrie (Speier) 508. — Dewey-Prozeß der Zinkgewinnung (Kroupa) 612. — Muffelofen zum Dest. von Zn (Schmidt) 623*. — Zinkhüttenbetrieb (Rzehulka) 1580. — Verarbeitung von Pb u. Ag enthalden Zinkerzen (Gin) 1916*.
Elektr. Zinngewinnung u. -raffination mit Fluß- u. Kieselflußsäure (Mennicke) 296. — Wiedergewinnung von Sn aus Weißblechabfällen etc. (Formenti) 1380. — Elektrolyt. Wiedergewinnung des Sn (Pusch) 1467. — Metallurgie des Sn (Mennicke) 1580.
Abrösten u. Sintern geschwefelter Blei- oder Kupfererze (Soc. anon. des mines des Bormettes u. Lotti) 1916*.
Elektrolyt. Cu (Addicks) 412. — Schmelzen von Kupferschwefelerzen unter Zusatz geschm. Kupferbessemerschlacke (Baggaley u. Allen) 1860*. — Rösten der Kupfersteine, Darst. von H_2SO_4 aus den Röstgasen u. Extraktion des Cu aus armen Erzen (Gmehling) 1060. — Verarbeitung des speisigen Schwarzkupfers (Kroupa) 1061.
Aufschließung von Chromeisenerzen (Römer) 511*.
Lagermetalle mit Pb u. Sn (Kern) 794. — Herst. widerstandsfähiger Bronzen (Jacobsen) 1916*.

Edle Metalle.

Abscheidung des Ag aus Ag_2S im Amalgamationsverf. (Watanabe) 508.
Goldgewinnung (Krull) 879.

Verarbeitung der Metalle.

Anwendung v. Acetylen zum Schweißen v. Fe u. Stahl mittels O (Traubel) 201.
Herst. elektrolyt. Metallniederschläge, insbes. auf Draht mittels rohrförmiger Anode (Grünbaum) 625*. — Galvanoplastik u. Galvanostegie (Buchner) 1684. — Wrkg. organ. Kolloide auf die elektrolyt. Abscheidung von Cu (Müller u. Bahntje) 1684. — Chem. Metallbearbeitung (Stockmeier) 1805.
Emaillieren v. Eisenwaren (Hermsdorf u. Wagner) 625*. — Herst. eines schmelzfl., Al-haltigen Zinkbades zur Erzeugung v. Zinküberzügen (Führs Wwe.) 166*. 625*. 1211*. — Zementieren u. Härten von Gegenständen aus Eisen u. weichem Stahl (Reininger) 722*. — Verb. zweier verschied. Metalle durch eine Al-Zwischenlage (Dtsch. Wachwitz-A.-G.) 883*. — Elektrolyt. Verkupferung auf Eisen (Brown u. Mathers) 1380.

Zuckerfabrikation.

Verluste bei der Diffusion. Aufbewahrung des Rübenbreies u. des Diffusionssaftes (Pellet) 413. — Zuckerverlust bei der Zuckerfabrikationsarbeit (Pellet) 1679. — Rückführung der Diffusionsabwässer in die Diffusion u. Wiedergewinnung d. Zuckers etc. daraus (Claassen) 1198. — Redos in d. Zuckerfabrik u. Raffinerie (Vasseur) 413. — Saturation kalkhaltig. Zuckerlagg. (Quarez) 627*. — Gewinnung von konz. Rübensäften u. zuckerhaltig. Preßrückständen (Steffen) 627*. — Reinigung v. Zuckerlagg. (Schetke-Raffay) 628*. — Gewinnung v. reinerem Rübenzuckersaft mittels Formaldehyd (Strohmer) 794. — Vorrichtungen zur Gewinnung von Zuckersaft aus Zuckerrüben (Daude) 1468. — Reinigung v. Zuckerrohsaft mittels Kalk und Ziegelmehl (Breyer u. Jurnitschek v. Wehrstedt) 1471*. — Gewinnung v. Zuckerrohsaft mittels Luftverdünnung (Müller) 1472*. — Rolle d. Formaldehyds bei d. Karamelisation d. Zuckers (Trillat) 978. — Ggw. v. Formaldehyd in karamelisierten Substanzen (Trillat) 1193. — Verarbeitung gefrorener u. wieder aufgetauter

Rüben (Gredinger) 794. — Trockenschnitte v. der Verarbeitung gefrorener Rüben (Strohmer) 1468. — Nichtzuckerbewegung im Raffineriebetriebe (Gröger) 794. — Raffination indischer einheim. Zucker mittels Saturation (Ryznar) 1193. — Zuckerindustrie (Gröger) 1120; in Italien u. Kultur der Zuckerrübe (Pini) 977. — Rübenzuckerfabrikation (v. Lippmann) 1468. — Rübenzuckerindustrie (Ahrens) 1914. — Chem. Kontrolle der Rübenzuckerfabrikation (Pellet u. Naus) 977; in der Rohrzuckerfabrik (Horne) 978; in den Rohrzuckermelassen verarbeitend. Brennereien (Gongora) 1881. — Berechnung der relat. Mittelzahlen bei der chem. Kontrolle in der Zuckerfabrik (Delamare u. Pellet) 978. — Gewinnung gleichmäfsig ausgebildeter Kristalle aus Lsgg., insbesond. aus Zuckerlsgg. (Verwer) 1071*; des Zuckers aus abgepreßten Rübenschnitzeln (Langen) 1071*. — Melasse; Rolle bei der Fütterung d. Viehes, Darst. von Zucker oder A. daraus (Aulard) 1380. — Beziehungen zwischen Reinheit, Salzquotient u. organ. Verhältnis (Pellet) 1881; (Gallet) 1679. — Anwendung des Trockners Huillard zur Trocknung der Bagasse (Lafforgue) 1381. — Übergehen des schädl. N aus d. Rübe in die Säfte (Andrlík u. Urban) 1580. — Verwertung der Zuckerrübenschlempe (Ost) 1766. — Zuckerzerss. im Zuckerrübenbrei (Strohmer u. Salich) 1855. — Lagerung v. Rohzuckern (Vermehren) 1914.

Kohlehydrate.

Entfernung d. Fruchtwassers aus Kartoffelreibsel (Goldschmidt u. Hašek) 724*. — Vergrößerung d. Umfanges u. der Porosität von Getreidekörnern, Stärke etc. (Anderson) 1514*. — Weifsmachen der Roggenmehle (Fleurent) 612. — Best. der Stärkeausbeute in einer Kartoffelstärkefabrik (Parow) 979. — Darst. lösl. Stärke (Kindscher) 1514*.

Darst. einer mit W. quellenden u. kleisterförmigwerdenden Stärke (Kantorowicz) 628*; festen Pflanzenschleimes (Gerson & Sachse) 1128*.

Harzgehalt v. Zellstoffen (Herzberg) 1882. — Zellulosen (Ernest) 1581. — Sulfitzelluloseablauge (Krause) 1853.

Produkte der Gärung.

Dämpfen von Getreidekörnern (Hübner) 715*. — Spiritus- u. Preßhefenfabrikation (Heinzelmann) 879. — B. v. H_2S durch Hefe (Will u. Wanderscheck) 979. — Gärungsgewerbe (Mohr) 1635.

Anwendung des Formaldehyds in Dickmaischbrennereien (Lange) 508. — Rektifikation nicht über 40 Vol.-% A. enthaltender Fll. (Baudry) 715*.

Gleichzeitige Einw. verschied. Metalle auf Bierwürze (Nathan u. Schmid) 101. — Entfernung des Mg aus $MgH_2(CO_3)_2$- u. $CaSO_4$-reichen Wässern (Keil) 163. — Würzegewinnung (Scholz) 202*. — Formaldehyd als Desinfektionsmittel f. den Brauereibetrieb (Schnegg) 413. — Herst. alkoholfreien Bieres (Fuchs, Gebr.) 982*. — Pasteurisieren von Bier u. anderen gashalt. Fll. in Fasern etc. (Knipping) 982*. — Bedeutung der Kälte für die Obergärung (Kastner) 1061. — Eisen- oder Tintengeschmack im Bier (Vogel) 1193. — Brauereigummischläuche (Bode) 1194. — Brauerei u. Mälzerei (Schnegg) 1805. — Nachdunkeln der hellen Biere (Bleisch u. Runck) 1914.

Darren v. Malz u. Trocknen v. Getreide etc. im luftverd. Raum (Hornof) 202*. — Darren (Kropff) 414. — Theoret. Ausbeute aus Malz (Lintner) 980. — Abtötungstemperatur der auf dem Malze lebenden schädlichen Mikroorganismen (Henneberg) 1298. — Vermälzung einer Gerste mit abnorm hohem Eiweifsgehalte (Hajek) 1881. — Diastat. Präparate (Pollak) 1468. — Grünmalzwaschen (Kunz) 1582. — Gerstentrocknung (Kiefsling) 1910.

Weinstatistik für 1903 (Günther) 101. — Moststatistik für 1905 102.

Beziehungen des N-Gehalts des Gerstenkornes zur Beschaffenheit d. Mehlkörpers (Jalowetz) 1194. — Gerste u. Mälzerei (Sedlmayr) 1767.

Bakteriolog. Unterss. in der Schnellessigfabrik (Henneberg) 613. — Darst. von gel. Ca-Phosphat enthaltendem Essig (Combret) 1300*.

Fette und Wachs.

Darst. leicht und haltbar emulgierender Fettstoffe (Ges. z. Verwertung der Bolegschen Mineralöle u. KW-stoffe) 1208*.

Fette u. fette Öle (Bornemann) 102. — Entfärben von Ölen u. Fetten (Société anonyme des Usines J. E. de Bruyn) 102. — CCl_4 als techn. Fettlösungsmittel (Brücke) 163. — Kompressoröle u. Explosionen in Luftkompressorcylindern (Holde) 296. — Spinnöl (Jenckel) 297. — Oxydationen v. Ölen (Procter u. Holmes) 614. — Gewinnung v. Fettstoffen aus Eingeweiden u. dgl. (Wheelwright u. Fiske jr.) 622*. — Raffinieren

u. Konservieren v. Fetten, Ölen u. dgl. (Piek) 801*. — Kokosfett (Reijst) 1061.
Druck u. Kühlung in der Seifenfabrikation (Leimdörfer) 1068. — Entfernung des Harzfarbstoffs aus Harzseifen (Schladitz) 1209*. — Darst. komprimierter, mit flücht. Stoffen vermengter Seife (Schrauth jr.) 1209*. — Fermentative Fettspaltung (Connstein) 1679.

Desinfektion.

Desinfektionsmittel aus Naphtolen (Schneider) 1680.

Nahrungsmittel.

Lockerung v. Teig für Backzwecke (Wender) 201*. — Elektr. Kaffeeröstung (Woy) 614. — Obst u. Obstverwertung (Rühle) 712. — Reinigung v. Zellkörpern und organ. kolloid. Körpern mittels elektr. Stroms (v. Schwerin) 1211*. — Herst. haltbarer Butter (Soc. franç. pour la conservation des beurres) 1388*. — Butterungsverf. (Salenius) 1388*. — Darst. leicht verdaulicher od. resorbierbarer Öle od. Fette (Bloom) 1388*.
Gewinnung eines aus Albumin u. Kaseïn bestehenden Prod. für Backzwecke (Gebr. Schredelseker) 625*. — Künstl. Nährpräparate (Lüders) 879.

Färberei.

Belichtungsverss. mit einer künstl. Lichtquelle (Walther) 1120. — Verbb. der Wolle mit farblosen Aminen u. Säuren (Vorländer u. Perold) 1585.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Ameisensäure (Pfuhl) 509. — Fabrikation v. Ti-Präparaten u. deren Verwendung in der Färberei (Erban) 980. — Weifs- u. Buntätzen gefärbter Böden (Badische) 983*. — Veränderung der Aufnahmefähigkeit v. Gespinsten aus Wolle für Farbstoffe (Becke u. Beil) 1301*. — Sb-Verbb. als Fixierungsmittel für Gerbsäure (Williams) 1767.

Färben, Appretieren, Drucken.

Färbereiprozesse: Zinn-Phosphat-Prozefs (Heermann) 102. — Ameisensäure in der Wollfärberei (Abt) 103. — Erzielung von Glanzmustern auf Geweben durch Bedrucken mit farblosen u. gefärbten Nitrozelluloselsgg. (Samuel) 105*. — Erzeugung von Buntätzdrucken auf gefärbten Textilfasern (Badische) 106*. — Farblacke (Biltz, Utescher) 414. — Darst. haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten u. Ketonen (Farbwerke) 428*. — Zeugdruckverff. (Schwalbe) 509. — Verbesserung von Färbungen, die mit Chromierungsfarbstoffen erzielt werden (Farbwerke) 716*. — Verwendung von Lithopon zur Erzielung eines reinen, haltbaren Ätzweifs (Farbwerke) 717*. — Erzielung melangeartiger Farbenwrkgg. auf Geweben (Kübler) 982*. — Veränderung der Aufnahmefähigkeit von Wolle u. Haaren für Farbstoffe durch konz. H_2SO_4 (Becke u. Beil) 1197*. — Echtfärben von Wolle mit Disazofarbstoffen aus Di-o-aminophenolen u. Metallsalzen (Farbwerke) 1197*. — Bedrucken oder Färben von Baumwolle etc. mit direkt ziehenden od. substantiven Farbstoffen (The Calico Printers Association) 1300*. — Aufdruck von Indigo auf pflanzl. Fasern (Badische) 1301*. — Färben animal. Textilfasern (Gelmo u. Suida) 1680. — Erzeugung brauner Töne auf der Faser durch Oxydation organ. Basen (Grandmougin) 1681. — Fleckenbildung durch Reduktion des Farbstoffs (Schimke) 1855.

Farbstoffe, künstliche.

Gewinnung einer festen Bisulfitverb. des Farbstoffs des Patents 147880 (Farbwerke) 110*. — Farbstoffe (Reverdin) 164. 1768. — Techn. Anilinoxydationsschwarz (Böttiger u. Petzold) 509. — Darst. eines gelben Sulfinfarbstoffs (Cassella u. Co.) 520*; eines grünen Küpenfarbstoffs (Farbwerke) 1204*; von blauen Farbstoffen auf der Faser (Farbwerke) 716*. 982*. 1300*. — Fluoreszenz der Farbstoffe (Formánek) 1805. — Thioindigorot B (Erban) 1855.
Monoazofarbstoffe. Darst. v. beizenfärbenden Monoazofarbstoffen (Cassella & Co.) 1123*; aus 1,5-Dioxynaphtalinmonosulfosäuren (Farbenfabriken) 519*; eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs (Akt.-Ges. für Anilinfabrikation) 723*; (Kalle & Co.) 1721*; nachchromierbarer Monoazofarbstoffe (Anilin- u. Extrakt-Fabr. vorm. Geigy) 519*; von Azofarbstoffen (Farbenfabriken) 519*; von Monoazofarbstoffen (Soc. anon. des matières colorantes et produits chim. de St. Denis) 1721*; für Wolle (Badische) 109*; von chromierbaren Monoazofarbstoffen (Cassella & Co.) 1123*; Azofarbstoffen (Cassella & Co.) 1124*; eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs (Akt.-Ges. f. Anilinfabrik.) 1124*; (Farbwerke) 1125*;

roter bis blauroter nachchromierbarer Monoazofarbstoffe (Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. Geigy) 1720*; blauschwarzer Monoazofarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 1810*. — Blaustich beim Paranitranilinrot (Schwalbe u. Hiemenz) 1469.

Polyazofarbstoffe. Aufnahme von mehr als 1 Mol. Diazo-, bezw. Tetrazoverb. bei der B. von Azofarbstoffen (Vaubel u. Scheuer) 510. — Darst. eines Disazofarbstoffs (Kalle & Co.) 723*; von Disazofarbstoffen für Wolle (Ges. f. chem. Industrie in Basel) 1124*; eines zur Bereitung v. Farblacken geeigneten Disazofarbstoffs (Farbwerke) 1721*; substantiver, weiter diazotierbarer Polyazofarbstoffe (Ges. f. chem. Industrie in Basel) 1810*.

Oxyazofarbstoffe. Darst. beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe (Kalle & Co.) 723*; o-Oxymonoazofarbstoffe (Farbwerke) 1123*; von Nitro-o-oxymonoazofarbstoffen (Anilinfarben- u. Extrakt-Fabriken vorm. Geigy) 1721*.

Schwefelfarbstoffe. Schwefelfarbstoffe (Friedländer) 1581. — Darst. eines roten Schwefelfarbstoffs (Kalle & Co.) 110*; gelber bis orangeroter Schwefelfarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 1856*; eines gelben Schwefelfarbstoffs (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikat.) 520*. 724*; (Farbwerke) 723*; gelber bis orangegelber Schwefelfarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 1127*; grüner bis graublauer Schwefelfarbstoffe (v. Fischer) 1812*; blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe (Badische) 798*; eines violetten Schwefelfarbstoffs (Farbwerke) 1811*; brauner Schwefelfarbstoffe (Oehler) 1126*; (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 1856*; schwarzer Schwefelfarbstoffe (Cassella & Co.) 1127*; eines schwarzen Schwefelfarbstoffs (Junius u. Vidal) 1811*.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Bleigefahr und Ersatzmittel für Bleifarben (Trillich) 201. — Darst. roter Farblacke (Farbwerke) 621*; grüner bis blauer Mohaltiger Farbstoffe 622*; von Silikatfarben (Barth) 1206*. — Herst. einer Anstrichmasse (Norddtsch. Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei) 622*. — Darst. echter Farblacke (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 1128*; von lichtechten Farblacken (Farbenfabriken) 1205*; einer aus $Zn(OH)_2$ [od. ZnO] u. $BaSO_4$ bestehenden Anstrichfarbe (Armbruster u. Morton) 1205*. — Lackindustrie Indiens (Watt) 103. — Mattlack (Goldscheider) 110*. — Surrogate in der Lackfabrikation (Andés) 415. — Di- u. Monochlorbenzol als Lösungsmittel für die Lackfabrikation (Andés) 614; für Harze (Andés) 879.

Firnis, Sikkative u. Klebemittel. Theorie der Firnisse (Coffignier) 795. — Einfluſs der Harze auf die Entfärbung alkohol. Firnisse durch Belichtung (Namias) 1469.

Reinigung von Leim (Ssadikow) 800*. — Gewinnung von Leim (Ssadikow) 1858*; aus Knochen (Hilbert u. Bayr. Akt.-Ges. f. chem. u. landw.-chem. Fabrikate) 1207*. — Darst. eines leimartigen Stoffes durch Eindampfen von Sulfitzellulose-ablaugen 801*. — Maceration der Knochen etc. für die Leimfabrikation (Schneider) 1207*. — Schäumen u. Konsistenz des Leims (Trotman u. Hackford) 1063. — Härten von Gelatinegebilden (Rumpel) 1208*.

Photographie.

Photograph. Präparate (Eder u. Valenta) 164. — Veränderlichkeit der Diaminophenolentwickler (Lumière, A. u. L. u. Seyewetz) 297. — Darst. eines Chrompräparats zur Sensibilisierung v. Gelatine-, Gummi-, Zuckerschichten etc. (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 626*. — Herst. von Gelatinebildern (Livingston) 626*; von Dreifarbenrastern für die Farbenphotographie (Krayn) 884*. — Photograph. Entwickler (Akt.-Ges. f. Anilinfabrikation) 984*. — Photograph. Methode, welche lichtempfindl. Schichten gibt, ohne daſs diese Ag-Salze enthalt. (Lumière, A. u. L.) 1120. — Übertragung von Mustern durch chem. Einw. des Originals auf die Übertragungsfläche (Neue Photograph. Ges.) 1122*. — Herst. von Zurichtungen, welche durch Aufdruck der Druckform auf eine l. Schicht und Weglösen der nicht bedruckten Stellen entstehen (Precht u. Piepenbrink) 1122*. — Darst. einer als Färbemittel u. für photograph. Zwecke geeigneten Verb. des Karamels (Lichtenstein) 1203*; eines Kollodiumüberzuges für Bilder, Photographien etc. (Selle) 1207*; von Gelatinehäutchen für photograph. u. andere Zwecke (Smith) 1471*. — siehe auch: Photochemie S. V.

Harze und ätherische Öle.

Gewinnung von Guttapercha u. Balata aus Blättern etc. (Frank u. Marckwald) 624*. — Kautschukgewinnung von Ficus-

arten (Zimmermann) 713. — Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii (Zimmermann) 713. 1915. — Einfluſs des S-Gehaltes auf die Reiſsfestigkeit bei der Heiſsvulkanisation des Parakautschuks (Ditmar) 713. — Wiedergewinnung von vulkanisiertem Kautschuk u. Ebonit (Roux) 882*. — Kautschuk und Guttapercha (Esch) 1120. — Lösungsmittel für Harze (Bottler) 1195. — Magnesia usta für Kautschukartikel (Esch) 1298. — Herst. von Skiwachs (Mertz) 1858*. — Plantagenkautschuk (Schellmann) 1915. — Gewinnung des Sternanisöles (Eberhardt) 1063.

Faserstoffe.

Textilindustrie (Süvern) 103. — Verhalt. von Textilstoffen zu Metallsalzlsgg. (Schellens) 164. — Wasserdichtmachen von Faserstoffen (Chem. Fabr. H. Noerdlinger) 416*. — Einw. wasserglashalt. Waschmittel auf das Gewebe (Romagnoli) 714. — Eisenbildung an Geweben im Webstuhl (Thomson) 1195.

Darst. eines Gewebes aus Baumwolle u. Kunstseide (Bemberg) 106*. — Weichmachmittel für Baumwolle (Burnham) 1768.

Flachsgarnprüfungen (Herzberg) 1382.

Darst. echtfarbiger, rotweiſser Gespinste u. Gewebe (Farbwerke) 1212*.

Achsenwage (Herzberg) 1382.

Künstliche Massen.

Darst. einer zur Imprägnierung geeigneten M. (Mönnig & Co.) 716*. — Herst. einer Isoliermasse aus Asbest u. Pech (Müller) 884*. — Darst. eines Korkersatzmittels (Fuchs) 1210*. — Viskose (Margosches) 1382. — Entfernen v. Luft u. CS_2 aus Viskose mittels luftverd. Raumes (Société française de la viscose) 111*. — Darst. einer plastischen M. (Allers) 1387*; eines gummiartigen Körpers aus nitriertem Lein- oder Ricinusöl (The velvril company) 1388*.

Zelluloid.

Stabilität des Zelluloids (Voigt, A.) 297. 980; (Voigt, K.) 297. 981. — Feuergefährlichkeit der Zelluloidwaren (Bronn) 297. — Zelluloid (Margosches) 1915. — Darst. zelluloidartiger Massen (Rhein. Gummi- u. Zelluloidfabrik) 1388*.

Künstliche Seide.

Ersatzstoffe der natürl. Seide (Bernard) 510. — Komprimieren von Kollodium bei der Herst. künstl. Seide (Soc. anonyme des plaques & papiers photographiques A. Lumière et ses fils) 1386*. — Herst. von durchsichtigen Zellulosefäden u. Films (Vereinigte Glanzstoff-Fabriken) 1859*.

Holz.

Künstl. Erzeugung der beim natürl. Altern entstehenden Färbung des Holzes (Kornmann) 112*.

Imprägnierungstechnik (Hodurek) 1298.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Rauchfreie Verbrennung (Niederstadt) 1121.

Analysen neuseeländischer Kohlen (Wright) 415.

Transparenz des Paraffins (Neustadtl) 714. — Beseitigung der Transparenz v. Paraffin etc. (Levy) 628*. — Transparente u. milchige Paraffine (Mittler u. Lichtenstern) 1855.

Dest. von Torf, Holz etc. (Jabs) 208*. — Gewinnung der langen Fasern aus Torfmasse (Beddies) 1386*. — Entwässerung von Torf (Ekenberg) 1635*.

Verarbeitung v. Mineralölen (Landsberg) 628*. — Boryslawer Rohöl (Wieleżyński) 879. — Festmachen von Petroleum etc. (Kuess) 1301*. — Gewinnung v. Sulfosäuren und Sulfonen durch Einw. von H_2SO_4 auf Mineralöle (Soc. anonyme de la Thyoléine) 1583*.

Kokserzeugung mit Gewinnung der Nebenprodd. (Lowe) 717*. — Herst. witterungsbeständiger Briketts (Richter) 718*.

Teerverwendung im Straſsenbau und die Dörritsteine (Burschell) 298. — Bestandteile des Steinkohlenteers (Ahrens) 510. — Steinkohlenteere (Börnstein) 1768. — Darst. v. Koks aus Teer, Petroleum etc. (v. Dahmen u. Risto) 718*.

Vorbereitung v. schweren Teerölen für Imprägnier-, Konservier- u. Desinfektionszwecke (Nördlinger) 1858*. — Darst. wss. Emulsionen v. Steinkohlenteerölen und Mineralölrückständen (Spalteholz) 1860*.

Verarbeitung des Ammoniakwassers (Menzel) 103. — Verwertung des Gaswassers (Ott) 415. — Gewinnung von NH_3 aus Gaswasser (Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G.) 719*; v. NH_3 aus Koksofengasen (Heinemann) 808*. — NH_3-Gewinnungsanlagen (Peters) 1121. — Abscheidung des NH_3 bei der trocknen Dest. von Kohle, Holz, Torf etc. durch konz. S. (Brunck) 1209*. — Erhöhung der

Ausbeute an NH_3 u. Cyanverbb. in Ent- u. Vergasungsöfen (Reininger) 718*. 1301*. — Verf. u. Gaserzeuger zur Darst. von Kraftgas (Sauer) 111*. — Regenerierung v. Gasreinigungsmasse durch Trocknung u. Oxydation (Hiorth) 111*. — Kohlensäurewäscher (Chur) 719*. — Gaserzeugung aus bitumenreichem Brennstoff (Maschinenbau-Anstalt Humboldt) 802*. — Cyangehalt des Steinkohlengases (Samtleben) 1299. — Zerstörungen an trockenen Gasmessern (Messerschmitt) 1582. — Schwelgas (Graefe) 1681.

Carbid u. Acetylen in der Technik u. im Laborat. (Vogel) 615.

Theorie des Wassergases (v. Jüptner) 795. — Darst. v. Wassergas (Maschinenbau-Anstalt Humboldt) 802*. — Mit C verbundenes Wassergas im Bunsenbrenner (Chikashige) 1195. — Erzeugung von Generatorgas aus fl. Brennstoff etc. (Spindler) 1386*. — Autocarburation (Röhm) 1806.

Nürnberglicht (Nübling) 298. — Herst. v. elektr. Heizkörpern aus Legierungen v. Si, Ti, Zr oder Th (Konsort. f. elektrochem. Ind. u. Nernst) 518*; v. Leuchtfäden durch Schmelzen von MgO, SiO_2, CaO, Al_2O_3 (Michaud u. Delasson) 1386*; v. Glühstrümpfen (Buhlmann) 714*. — Metalladerkohle (Siemens & Co.) 1689*.

Erwärmen od. Verdampfen v. Fll. (Wultze) 1301*.

Sprengstoffe, Zündwaren. Explosionen.

Al in Sprengstoffen (Bichel) 201; (Pulverwerk Felixdorf) 1196. — Herst. v. Zündsätzen (Claessen) 626*. 1471*. — Verdrängungsverf. zur Herst. von Nitrozellulosen (Lunge) 714. — Dynamitglycerin (Crosfield & Sons) 1063. — Xyloidine (Haeussermann) 1196. — Japan. Pulver u. Sprengstoffe (Ssaposhnikow) 1196. — Explosionen in d. Aluminiumbronzeindustrie (Richter) 1582; (Stockmeier) 1806. — Vigorit u. Holmgrens (Rohne) 1915. — Oxyliquit (Sieder) 1915.

Leder und Gerberei.

Chromgerbverf. (Maertens) 111*. — Abölen des Narbens beim Trocknen von Leder (Manstetten) 298. — Giftigkeit der Cr-Verbb. und die Lederindustrie (Becker) 796. — Gerben von Fellen u. Häuten (Rogers) 1063. — Malletrinde (Paessler) 1064. — Gerbender Effekt v. Gerbmaterialien (Bögh) 1915.

Kamatchilrinde (Paefsler) 415.

Verschiedenes.

Reinigung u. Konservierung der Antiquitäten (Rhousopoulos) 104. — V. von Glimmer in d. Ornamentik (Miers) 299. — Korrosion u. Reinigung metallischer Antiquitäten (Sebelien) 981. — Metalle u. Mineralien von d. Akropolis v. Susa (Berthelot u. André) 1196. — Herabsetzung des Gehalts des Tabakrauches an CO (Liebig) 1212*.

Patente.

Seite 105. 165. 201. 299. 416. 511. 615. 714. 796. 880. 981. 1064. 1121. 1197. 1299. 1383. 1469. 1514. 1583. 1635. 1682. 1718. 1807. 1856. 1916.

Bibliographie.

Seite 167. 203. 724. 803. 1072. 1212. 1308. 1472. 1515. 1586. 1639. 1684. 1723. 1812.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
absol. absolut.
Ä. oder Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
At.-Gew. Atomgewicht.
AZ. Acetylzahl.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwickelung.
EZ. Esterzahl.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff.
kons. konzentriert.
korr. korrigiert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig. prozentig.
‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
rac. racemisch.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
SZ. Säurezahl.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
VZ. Verseifungszahl.
W. Wasser.
w. warm.
Wrkg. Wirkung.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Nr. 1. S. 1—112.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 3. Januar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Hofrat Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Gaede (W.), Demonstration einer rotierenden Quecksilberluftpumpe 1.

Hugershoff (F.), Stativplatte mit Ausschnitten 2. — Antriebsvorrichtung für Rührer 2.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Darwin (G. H.), Entw. der unorgan. Welt 2.

LeBlanc (M.), Kann ein Element sowohl positive wie negative Ionen bilden? 2.

Dreaper (W. P.), Zustand von Lgg. 3.

Malmström (R.), Elektrolyt. Dissociation unt. Berücksichtigung der elektr. Energie 3.

Hensgen (C.), Dissociation d. Elektrolyte 3.

Jones (H. C.) u. West (A. P.), Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in wss. Lgg. u. Einfluß d. Temperatur auf Dissociation 4.

Marx (E.), Geschwindigkeit d. Röntgenstrahl. 5.

Seitz (W.), Sehr weiche Röntgenstrahlen 5.

Gockel (A.), Radioaktivität einiger schweiz. Mineralquellen 5.

Rubens (H.), Emissionsspektrum des Auerstrumpfes 6.

Cantor (M.), Mechan. Äquivalent der Verbrennung u. Konstruktion eines rationellen Verbrennungsmotors 6.

Marino (L.) u. Seficano (G.), Chem. Natur der Enzyme u. ihre Wirksamkeit 6.

Henri (V.), Gesetze d. Enzymwrkg. u. heterog. Katalyse 7.

Anorganische Chemie.

Knoblauch (O.) u. Jacob (M.), Spez. Wärme des überhitzten Wasserdampfes 7.

Ten Bosch (G. F. A.), Arsenikhaltig. H_2O_2 8.

Pictet (R.), Verflüssigung d. Luft 8. — Ind. Sauerstoff, seine Herst. u. Bedeutung 8.

Domergue (A.), Schwefelblumen u. sublim. Schwefel 8.

Brauns (R.), Ungewöhnl. lange Beständigkeit des monoklinen prismat. Schwefels 8.

Coste (M.), Elektr. Leitvermögen d. Selens 8.

Müller (E.) u. Nowakowski (R.), Herst. kolloid. Lgg. v. Selen u. Schwefel 9.

Groschuff (E.), Jodsäure 9.

Bogdan (P.), Dissociationszustand d. Salpetersäure 11.

Cohen (E.), Explosives Antimon 11.

Stock (A.) u. Siebert (W.), Modifikationen des Antimons 11.
Wafsmuth (A.), Ermittlung d. therm. Änderungen d. Elastizitätsmoduls v. Metallstäb. 13.
Streintz (F.), Metallstrahlen 13.
Wöhler (L.) u. Kasarnowski (H.), Dilute Färbung d. Alkali- u. Erdalkalihalogenide 13.
Binz (A.) u. Sondag (W.), Natriumhydrosulfit 15.
Marino (L.), Existenzbedingungen d. Doppelsalze $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4+8H_2O$ u. $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4+8H_2O$ 15.
Vigouroux (E.), Reduktion der Oxyde u. Darst. v. $SiMn_2$ durch Al 16.
Weinland (R. F.) u. Fridrich (W.), Chromverbb. mit fünfwertig. Cr 16.
Müller (W. J.), Anodisch. Verh. v. Zn u. Mn 17. — Passivität der Metalle 19.
Zedner (J.), Chem. Zus. der Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator 17.
Jones (H. C.), At.-Gew. des Radiums und das periodische System 18.
Meyer (J.), Modifikation des Kalomels 18.
Aten (A. H. W.), Phasengleichgewichte im System: Wismut und Schwefel 18.
Bock (A.), Entmischung der Legierungen 19.
Sackur (O.), Manz (P.) u. Siemens (A.), Kupfer-Zinklegierungen 20.

Organische Chemie.

Lebeau (P.), Propan 20.
Carré (P.), Molekulare Leitfähigkeit der Phosphorsäureester 20.
Herz (W.) u. Lewy (M.), Verh. organ. SS. bei Verteilung zw. zwei Lösungsmitteln 20.
Pictet (A.) u. Bon (A.), Essigarsenigsäureanhydrid 21.
Cohn (R.), Hydrolyse des palmitinsauren Natriums 21.
Blaise (E. E.) und Courtot (A.), Umlagerungen und Wanderung v. COOH bei der Abspaltung von W. aus Oxysäuren 22.
Darzens (G.), Synthese der α,β-substituiert. Glycidester und Ketone 22.
Stollé (R.), Kondensation von Acetessigester mit Phenylmethylpyrazolon und die Einwirkungsprodd. von Phenylhydrazin und Hydrazin auf Dehydracetsäure 23.
Grunmach (L.), Diffusion von Kohlensäure durch Kautschuk 23.
Dhéré (Ch.), Ultraviolette Absorptionsspektren der Purine 23.
Kehrmann (F.), Farbige und farblose Diimine 23.
Kehrmann (F.) u. Kaiser (R.), Dinitrodiphenylamin 24.
Juillard (P.), Nitrodiphenylamine 24.
Eichwald (E.), Fl. Kristalle 26.
Billows (E.), Kristallograph. Unterss. organ. Verbb. 27.
Reverdin (F.) u. Philipp (K.), Nitrohalogenderivv. des Anisols 27.
Jackson (C. L.) u. Carlton (H. A.), Derivv. des Tetrabrom-o-benzochinons 28.
Jackson (C. L.) u. Clarke (L.), Additionsprodd. von Chinonen u. tertiären Aminen 29.
Jackson (C. L.) u. Shaffer (P. A.), Einw. von Methylalkohol auf Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther 31.
Carré (P.), Zers. der Nitrobenzylalkohole durch alkal. Flüssigkeiten 32.
Houben (J.), Synthesen von Carbonsäuren 32.
Gittel (W.), Einw. v. Hydroxylamin auf Dimethylhydroresorcin 33.
Haller (A.) u. Blanc (G.), d-Kampfersäurederivv. mit gemischten Funktionen und β-Kampfolid 35.
Tafel (J.) u. Bublitz (H.), Kampfidone 36.
Schmidt (J.) u. Schall (R.), Oxydiphensäuren 37.
Wölbling (H.), Einw. v. Hydrazin auf β-Desoxybenzoin-o-carbonsäure, resp. deren Lakton 38.
Lieck (A.), Einw. v. Hydrazin auf m-Tolylisocumarin 39.
Schmidt (J.) u. Leipprand (F.), Überführung v. 4,5-Dinitro- in 4,5-Aminooxyphenanthrenchinon 39.
Schmidt (J.) u. Bauer (K.), Übergänge von der Phenanthren- in die Fluorenreihe 40. — — Einw. von Salpetersäure auf Fluorenon u. die Abkömmlinge der entstehend. Nitroderivv. 43. — Einw. v. Brom auf Fluoren und Fluorenon 43.
Liebermann (C.) und Lindenbaum (S.), Mesophenylierte Derivv. des Anthracens 44.
Guyot (A.) u. Staehling (Ch.), γ-substituierte Anthracenderivv. 44. 47. 48.
Zincke (Th.) u. Mühlhausen (G.), Arylaminderivv. d. Furfurols u. deren Umwandlung in Pyridinverbb. 48.
Tingle (A.), Phenylisoxazolon 49.
Tschitschibabin (A. E.), B. v. unvollständig hydrierten Pyridinen 49.
Book (G.) u. Auerbach (H.), Konstitution der Cyaninfarbstoffe 50.
Gasda (G.), Kondensationen v. p-Methylchinaldin mit arom. Aldehyden 50.
Langer (G.), Kondensation von Aldehydkollidin u. α,γ-Lutidin mit Aldehyden 51.
Hoffmann (M.), Kondensation v. o-Methylchinaldin mit einigen Aldehyden 52.
Schmidt (A.), Verhalten der Nitrochinaldine gegen einige Aldehyde 53.
Franke (R.), Einw. v. 2,5-Dimethylpyrazin auf Aldehyde 55.
v. Lippmann (E. O.), Carbostyril als Absatz in einem Schlempeofen 56.
Morgan (G. T.), Triboluminescenz in der Akridinreihe 56.
Ullmann (F.) u. Fitzenkam (R.), Oxyakridine 56.
Ullmann (F.) u. Bühler (E.), Synthesen v. Aminonaphtakridinen 58.
Moureu (Ch.) und Valeur (A.), Sparteïn: α- u. α'-Jodmethylat u. Jodhydrate 59; α- u. α'-Jodäthylat 59.
Kalähne (A.), Strahlung d. Chininsulfats 59.
Gordin (H. M.), Kristall. Alkaloid aus Calycanthus glaucus 59.
Barbier (Ph.) u. Sisley (P.), Phenosafranine 60.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. **Nr. 1.** **3. Januar.**

HARVARD UNIVERSITY LIBRARY JAN 17 1906 CAMBRIDGE, MASS. Lowell Fund

Apparate.

W. Gaede, *Demonstration einer rotierenden Quecksilberluftpumpe.* Die Pumpe arbeitet ohne Hahn u. Ventil. In einem gufseisernen, mit einer dicken Glasplatte (g_1) (s. Fig. 1 u. 2) verschlossenen Gehäuse (g), das mit einer Wasserluftpumpe (r) verbunden u. zum Teil mit Hg gefüllt ist, ist eine von aufsen um die Achse a drehbare Porzellantrommel (A) angebracht, die mit dem auszupumpenden Gefäfs kommuniziert (R). Die Trommel ist innen mit konzentrischen und radialen Zwischenwänden versehen (s, m), so dafs sie in mehrere Kammern zerfällt (K_1, K_2). Mit der Wasserluftpumpe wird vorgepumpt, dann die Trommel gedreht. Das Hg schliefst in der Trommel Räume ab, deren Volumen sich beim Drehen ändert; die Kammer mit dem sich vergröfsernden Volumen (K_1) kommuniziert (durch f_1) mit dem aus-

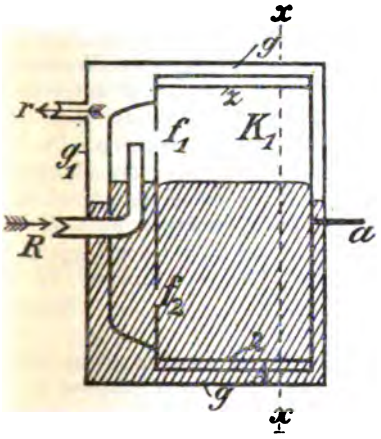


Fig. 1.

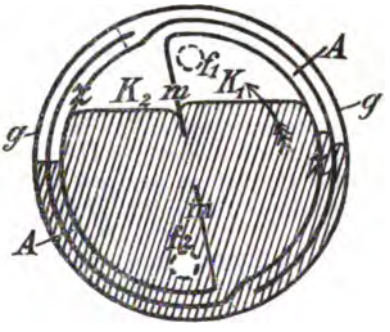


Fig. 2.

zupumpenden Gefäfs, der Raum, dessen Volumen abnimmt (K_2), kommuniziert [durch den Raum A (s. Fig. 2)] nur mit dem Vorvakuum, an das er das Gas abgibt. Diese Pumpe hat vor ähnlichen Konstruktionen den Vorteil der gröfseren Billigkeit; ferner ist der Weg des Hg klein, so dafs es geringe Geschwindigkeit bekommt; die gröfste Menge des Hg und die Wände, die mit dem hohen Vakuum in Verb. stehen, kommen mit dem Vorvakuum nicht in Berührung, so dafs ein Verschleppen von Gas unmöglich ist. Bei 20 Touren pro Minute und einem Anfangsdruck von 9 mm konnte ein Raum von $6^1/_4$ l in 20 Minuten auf 0,0001 ccm evakuiert werden. (Physikalische Ztschr. **6**. 758—60. 9/11. [26/9*.] 1905. Freiburg i. Br.-Meran.) W. A. Roth-Berlin.

Franz Hugershoff, *Stativplatte mit schlittenartigen Ausschnitten für Laboratoriumszwecke.* Unter der Fufsplatte des Stativs sind schlittenartige Vertiefungen angebracht. Dadurch erhält die Platte einen festeren Stand, das Stativ fällt weniger leicht um als das gebräuchliche und kann auch mit verstellbarer Schraubklemme am Tisch befestigt werden. (Chem.-Ztg. **29**. 1208. 22/11. 1905. Leipzig.) BLOCH.

Franz Hugershoff, *Wechselseitige Antriebsvorrichtung für Rührer.* Statt des gewohnten einen Antriebsrades sind bei dieser Vorrichtung zwei gegenüberstehende Antriebsräder angebracht, welche, nach Art eines Quirls bewegt, den Rührer rechts u. links zu treiben vermögen u. so eine sehr innige Mischung zweier Fll. bewirken. Die Antriebsräder tragen Vorsprünge; das Funktionsrad des Rührers wird von einem Vorsprung so lange nach rechts gedreht, bis der Vorsprung des entgegengesetzt angeordneten Antriebsrades die Antriebswelle erfafst und linksherum dreht. (Chem.-Ztg. **29**. 1208. 22/11. 1905. Leipzig.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. H. Darwin, *Die Entwicklung der unorganischen Welt II.* (Rede vor der 75. Vers. der British Association zu Johannesburg in Südafrika; vgl. Naturw. Rundsch. **20**. 521; C. **1905**. II. 1401.) Redner betrachtet nun unter dem Gesichtspunkt der Theorien von der natürlichen Auslese verschiedene Theorien der *Entw. der Himmelskörper*; er selbst setzt der KANT-LAPLACEschen Nebularhypothese eine solche gegenüber, welche auf den Ursprung der Sonne und Planeten aus dem allmählichen Anlagern von Meteorsteinen hinweist, die den Raum durchwandern. Die Entstehung von Doppelsternen, Planeten und Trabanten erinnert an das Vorstrecken eines Protoplasmafadens aus einer M. lebender Materie. Der Mond hat sich als ein Teil der Erdmaterie von dieser losgelöst. — Die Verdichtung der Materie ist nicht die einzige Quelle, von der die Sonne ihre Wärme beziehen kann. Die Erde enthält radioaktive Materialien, sie stellt aber nur ein Probestück der Materialien des Sonnensystems dar, daher ist es fast sicher, dafs die Sonne selbst radioaktiv ist, wärmeerzeugende Materialien enthält. So grofse Fortschritte auch die Beweisung der verschiedenen Theorien bedeuten würden, das Rätsel von Ursprung u. Ziel des Universums wird der Mensch niemals lösen. (Naturw. Rundsch. **20**. 585 bis 588. 16/11.; 597—601. 23/11. [30/8.*] 1905.) BLOCH.

M. Le Blanc, *Kann ein Element sowohl positive wie negative Ionen bilden?* Um ein Urteil über die elektromotorische Wirksamkeit eines Elementes zu gewinnen, mufs man es als Kathode oder Anode benutzen und die Zersetzungsspannung an ihnen mit der an einer unangreifbaren Elektrode gefundenen vergleichen. Tritt eine Erniedrigung ein, so hat sich das Element kathodisch, bezw. anodisch aufgelöst. Im Falle einer Überspannung ist das Ausbleiben der Gasentwicklung u. die gleichzeitige Auflösung des Elementes als Kriterium anzusehen. Es ergab sich, dafs *Schwefel* und *Selen* in Kalilauge sich kathodisch auflösen, und zwar ersterer als zweiwertiges Anion S_5'' und letzteres als Polyselenion Se_x''. Der Zahlenwert von x schwankt; als Maximum wurde 4,4 erhalten. Von einer *Tellur*kathode in 1-n. KOH sinken blutrote Schlieren zu Boden; gleichzeitig entsteht grauer Tellurstaub, der jedoch in konz. Lauge und in einer Wasserstoffatmosphäre ausbleibt. Offenbar bildet sich ebenso wie beim S und Se ein Anion Te_x'' mit $x = 2$, das sich gemäfs der Gleichung: $Te_2'' = Te'' + Te$ zers. An der Telluranode tritt ebenfalls Auflösung, jedoch keine Schlierenbildung ein. Die Analyse ergab, dafs das Te vierwertig in Lsg. geht; wahrscheinlich lagern sich die vier-

wertigen Kationen mit OH′ zu den Anionen TeO_3'' um. Die Eigenschaften des Tellurs, sowohl positive wie negative Ionen zu bilden, ist höchst bemerkenswert u. gibt zu einer Reihe von Ausblicken Anlafs, die experimentell weiter verfolgt werden sollen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 813—18. 17/11. [5/11.] 1905. Karlsruhe. Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. P. Dreaper, *Der Zustand von Lösungen.* Die ARRHENIUSsche Theorie der freien Ionen beruht auf willkürlichen Annahmen, ebensowenig kann die LOWRYsche Theorie der hydratisierten Ionen befriedigen. Vf. stellt an ihre Stelle die Annahme, dafs jedes Atom einen konstanten Betrag an Affinität besitzt. Durch Vereinigung mit dem Lösungsmittel wird ein Teil der Affinität durch dieses gebunden und die Affinität zum anderen Verbindungsbestandteil verringert und event. aufgehoben. Die Leitfähigkeit ist durch eine Aneinanderreihung der Molekeln zu erklären. Die weitere Ausführung dieses Gedankens mufs im Original nachgelesen werden. (Chem. News **92**. 229—32. 17/11. 1905.) SACKUR.

R. Malmström, *Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissociation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie.* Die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz haben zur Aufstellung einer grofsen Reihe von Theorien und Formeln geführt. Vf. berechnet zunächst aus der VAN DER WAALSschen Gleichung unter der Bedingung, dafs die Konstante a für eine Mischung aus drei Stoffen eine quadratische Funktion der Molekelzahlen ist, eine Zustandsgleichung, die unter gewissen Annahmen mit der JAHNschen identisch wird. In dieser Ableitung fehlt jedoch eine Berücksichtigung der elektrischen Energie der Ionen, welche man ihrerseits aus den kinetisch berechneten Ionengröfse und -ladung ableiten kann. Unter der Voraussetzung, dafs die Ionen um gewisse Gleichgewichtslagen schwingen, ohne zusammenzustofsen, wird eine allgemeine Gleichung der freien Energie eines dissociierten Elektrolyten entwickelt. Aus dieser ergibt sich z. B. für das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz die Form (in der üblichen Bezeichnungsweise):

$$\log \frac{c\,\alpha^2}{1-\alpha} - k_1\,(c\,\alpha)^{1/2} = k_2,$$

die Gefrierpunktserniedrigung:

$$\Delta T = \frac{R\,T^2}{q} \cdot \frac{n}{n_0}\left[1 - \alpha\,(1 + {}^1/_2\,\frac{k}{R\,T}\,(c\,\alpha)^{1/2}\right]$$

etc. Zur Prüfung wurden zunächst für KCl die Dissociationsgrade aus dem Leitvermögen nach KOHLRAUSCH unter der Annahme $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ berechnet. Der erste Ausdruck der obigen Gleichung mufste dann eine lineare Funktion des zweiten sein. Dies ist nicht genau der Fall, doch sind die Abweichungen viel geringer als bei einer entsprechenden Prüfung der JAHNschen Formel. Die Ursache dieser Diskrepanz zwischen Theorie und Erfahrung liegt vielleicht darin, dafs die Dielektrizitätskonstante nicht, wie bei der Ableitung der Formel angenommen, konstant ist, sondern sich infolge der Elektrostriktion ändert. Ähnlich sind die Ergebnisse für NaCl, LiCl und $LiNO_3$. Die Gefrierpunktsformel schliefst sich den Erfahrungen schlechter an. Daraus geht hervor, dafs die Theorie in ihrer jetzigen Form noch nicht vollständig genügt. (Z. f. Elektrochemie **11**. 797—809; Ann. der Physik [4] **18**. 413—19. 17/11. [18/1.] 1905.) SACKUR.

C. Hensgen, *Zur Dissociation der Elektrolyte.* Vf. hat früher gefunden (J. f. pr. Chem. **63**. 554; C. **1901**. II. 451), dafs eine durch Auflösung von festem $CuSO_4$

hergestellte Lsg. die Stoffe CuO und SO_3 nicht im einfachen konstanten Molenverhältnis enthält, sondern daſs das Verhältnis SO_3 : CuO stets gröſser als 1 ist u. mit der Temperatur und der Zeit variiert. Diese Tatsache macht z. B. die übliche Erklärung des LUDWIG-SORETschen Phänomens hinfällig. Zum Beweis wurde eine kalt hergestellte homogene Lsg. von $CuSO_4$ partiell auf 98° erwärmt und 5 verschiedene Schichten der Lsg. analysiert. (Die Analyse bestand in der Wägung von Cu_2S u. $BaSO_4$.) Das Molenverhältnis hatte in der kältesten untersten Schicht den Wert 1,004, nahm in der 4. bis 1,012 zu u. sank in der obersten bis 1,009. Gleichzeitig trat überall eine sichtbare Abscheidung von basischen Salzen ein. Diese Abscheidung ist die Ursache einer Verminderung des Volumengewichtes der wärmeren Lsg., aus der früher die Konzentrationsabnahme geschlossen wurde. Andererseits war diese Konzentrationsänderung viel geringer, wenn zu den Verss. eine in der Wärme dargestellte $CuSO_4$-Lsg. benutzt wurde. Die Konzentrationsänderung ist daher nicht eine Wrkg. des mit der Temperatur veränderlichen osmotischen Druckes, sondern der durch die Wärme bedingten chemischen Dissociation des $CuSO_4$.

Bei allen früheren Arbeiten über die Volumengewichte von Lsgg. wurde auf diese chemische Dissociation keine Rücksicht genommen; mithin entbehren alle auf diese fuſsenden physikalisch-chemischen Untersuchungen einer experimentellen Grundlage; dies gilt besonders für die Best. von Überführungszahlen etc. Vf. teilt daher ausführliche Best. der D.D. und Konzentrationsverhältnisse von verschieden hergestellten $CuSO_4$-Lsgg. mit. Alle Neutralsalze erleiden diese Dissociation; der Übergang vom festen Salz in die Lsg. erfolgt niemals quantitativ. Auch bei der Entziehung des Lösungsmittels aus einer Lsg. durch Ausfrieren oder Verdampfen tritt eine Änderung des Konzentrationsverhältnisses ein, wodurch eine Korrektur der diesbezüglichen Formeln zu Molekulargewichtsbestst., die diese Änderung nicht berücksichtigen, erforderlich wird. Der experimentelle Beweis wird wiederum an $CuSO_4$-Lsgg. erbracht. Vf. bespricht im einzelnen die Probleme, die infolge der von ihm aufgefundenen Nichtäquivalenz von Base und S. in Lsgg. einer Neubearbeitung unterzogen werden müssen; ihre Anzahl ist so groſs, daſs von einer Aufzählung im Ref. Abstand genommen werden muſs; zu ihnen gehören sämtliche Sätze und Begriffe der neueren physikalischen Chemie u. Elektrochemie. (J. f. pr. Chem. [2] **72**. 345—477. 30/10. 1905.) SACKUR.

Harry C. Jones und **Augustus P. West**, *Untersuchung über die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit in wässerigen Lösungen und über den Einfluſs der Temperatur auf die Dissociation.* Nach einem kurzen Überblick über die bisherigen Unterss. über den *Einfluſs der Temperatur auf Dissociation, Leitfähigkeit und den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit* berichten Vff. über umfassende Unterss., die den Zweck verfolgten, den Einfluſs der Temperatur auf die Dissociation innerhalb der gewöhnlichen Temperaturgrenzen, 0—35°, genau zu bestimmen. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wurden nach der KOHLRAUSCHschen Formel berechnet u. der Einfluſs der Temperatur auf diese Koeffizienten studiert. Die Unterss. erstrecken sich auf 32 anorganische u. organische Verbb. Es wurden untersucht: NH_4Cl, NH_4Br, NaBr, NaJ, Na_2CO_3, $NaC_2H_3O_2$, KCl, KBr, KJ, KNO_3, K_2SO_4, $KHSO_4$, K_2CO_3, $K_4Fe(CN)_6$, $CaCl_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnSO_4$, $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, HCl, HNO_3, H_2SO_4 u. $C_2H_2O_4$. Die Konzentration der untersuchten Lsgg. erstreckte sich von $^1/_2$- bis $^1/_{1024}$-n. Betreffs Einzelheiten in der Ausführung der Verss. sei auf das Original verwiesen.

Die erhaltenen Resultate sind mit einer einzigen Ausnahme gleichartig. Die prozentuale Dissociation u. die prozentualen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit verringern sich bei steigender Temperatur. Der Einfluſs der Temperatur auf

die Temperaturkoeffizienten, ausgedrückt in Leitfähigkeitseinheiten, ist jedoch bei Salzen u. Säuren verschieden. Bei Salzen steigen die Temperaturkoeffizienten mit steigender Temperatur, während sie sich bei den SS. mit steigender Temperatur verringern. Die Resultate der Vff. stehen im Einklang mit den Befunden von DUTOIT u. ASTON (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 540; C. **97**. II. 561), RAMSAY u. SHIELDS (J. Chem. Soc. London **63**. 1089; C. **93**. II. 708), VONVILLER (Philos. Mag. [6] **7**. 655; C. **1904**. II. 80), BOUSFIELD u. LOWRY (J. Chem. Soc. London **51**. 467; C. **1902**. II. 1289) und der THOMPSON-NERNSTschen Hypothese über die Beziehungen zwischen Dissociationsvermögen u. Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels. (Amer. Chem. J. **34**. 357—422. Nov. [Mai] 1905. JOHNS HOPKINS Univ., Chem. Lab.) ALEXANDER.

Erich Marx, *Die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen.* Vf. weist mittels einer eleganten Methode, deren komplizierte Einzelheiten rein physikalischen Charakters sind, nach, daſs die Röntgenstrahlen innerhalb einer Fehlergrenze von 5% die Geschwindigkeit der Lichtstrahlen besitzen. Nach der Methode läſst sich jede Art von Strahlung, die periodisch erzeugbar oder durch periodische Kräfte zerlegbar ist u. polare Eigenschaften eines schwingenden Systems auslöst, untersuchen. (Physikalische Ztschr. **6**. 768—78. 9/11. [26/9.*] 1905. Leipzig-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Seitz, *Über eine neue Art sehr weicher Röntgenstrahlen.* Verschlechtert sich das Vakuum in der Röhre (wird sie „weich"), so sinkt die Kathodenspannung, und die Intensität der Röntgenstrahlen nimmt bis zum Verlöschen ab, vielleicht, weil die Strahlen die Glaswand nicht mehr durchdringen können. Für eine Glaswand liegt die Grenze bei 90000 Volt; ersetzt man sie unter gleichzeitiger Verkleinerung der Röhre durch ein Al-Fenster, so erhält man auf der photographischen Platte noch eine Rk., wenn die Spannung auf 600 Volt abgesunken ist. Die Eigenschaften der Strahlen mit kleiner Spannung sind qualitativ denen der Strahlen mit höherer Spannung gleich. Doch ist das Durchdringungsvermögen der Strahlen so gering, daſs ihre Heilkraft sehr klein ist. Die Absorption gehorcht streng dem bekannten Exponentialgesetz; doch darf man daraus nicht auf Homogenität schlieſsen, da der Absorptionskoeffizient von der Entladungsspannung in weitem Maſse unabhängig ist. (Physikalische Ztschr. **6**. 756—58. 9/11. [26/9.*] 1905. Würzburg-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Gockel, *Weiteres über die Radioaktivität einiger schweizerischer Mineralquellen.* Im Anschluſs an frühere Mitteilungen (Chem.-Ztg. **29**. 308; C. **1905**. I. 1069) berichtet Vf. folgendes: Die Leitfähigkeit der CO_2 aus den Tarasper Quellen, an Ort und Stelle in den von CURIE und MACHE (Wiener Sitzungsberichte 1904. **113**. IIa. 1336) angewandten Maſseinheiten gemessen, ist im Maximum 1,4. In 2 Tagen sinkt der Wert auf 0,5, in weiteren 24 Stunden auf 0,25. Das Abklingen der induzierten Radioaktivität ging bedeutend langsamer vor sich als das der von Radium induzierten Aktivität. Quellgas aus Baden (Schweiz) ergab unmittelbar an der Quelle eine Stromstärke von 1,10. Tarasper Quellschlamm, nach einer Woche untersucht, zeigte dreimal stärkere Radioaktivität als der Fangoschlamm. Erhitzen steigerte die Emanation nicht, längeres Erhitzen nahm dem Sinter die Fähigkeit, Emanation abzugeben. Für die Abklingungskonstante der induzierten Radioaktivität ergab sich ein dem für Thorium nahestehender Wert. Der Quellabsatz verlor in 3 Monaten fast vollständig seine Radioaktivität, die also induziert war und wahrscheinlich von der Ggw. von Thoremanation herrührte.

Von CO_2- u. Fe-haltigen Quellen kam weiter das W. von Disentis zur Unters., dessen Emanationsmenge nach 2 Tagen mit der Durchlüftungsmethode bestimmt, den Wert 8,8 im l ergab, nach weiteren 8 Tagen den Wert 3, nach 14 Tagen 1,3.

Die im App. induzierte Radioaktivität zeigte die Abfallkurve des Radiums. 1 l H_2S-haltiges W. von Alvaneu (Graubünden) gab 2,7 Stromstärke. Die aus 1 l W. der Quellen im Simplontunnel (2 Proben von der Brieger, eine von der Iseller Seite) gewonnene Emanation lieferte nach 1 Tage eine Stromstärke von 0,6 (wie das W. von Franzensbad), ohne daſs dies aber als Maximalwert angesehen werden muſs. Die Radioaktivität der Emanation nahm nur sehr langsam ab, nach 3 Monaten aber war das W. inaktiv.

Das W. verschiedener k. Schwefelquellen der Schweiz erwies sich als inaktiv. Auch der Ton aus der Gegend von Freiburg (Schweiz) war unwirksam. Die Luft in den Baderäumen von Ragaz, besonders aber auch von Baden (Aargau) war stark ionisiert. (Chem.-Ztg. **29**. 1201. 18/11. 1905. Freiburg. Schweiz.) LEIMBACH.

H. Rubens, *Das Emissionsspektrum des Auerstrumpfes.* Vf. führt die Messung des gesamten Emissionsspektrums mit Spiegelspektrometer u. linearer Thermosäule aus. Untersucht wird ein n-Auerbrenner (DGA. 99,2% Thorium, 0,8% Ceroxyd), der Brenner ohne Strumpf und mit durch Fe_2O_3 entleuchtetem Strumpf. Deren Kombination gibt das Energiespektrum des Strumpfes allein, dessen Temperatur zu 1500—1600° gefunden wird. Das Emissionsvermögen ist im Blau sehr hoch und nimmt nach Rot hin stark ab, um bei sehr langen Wellen wieder zu wachsen. Die Ansicht von NERNST u. BOSE, daſs der Auerstrumpf seine hohe Temperatur neben seiner feinen Massenverteilung in erster Linie der geringen Gesamtemission verdankt, wird bestätigt. (Physikalische Ztschr. **6**. 790—92. 9/11. [28/9.*]. 1905. Berlin-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

Mathias Cantor, *Das mechanische Äquivalent der Verbrennung und Konstruktion eines rationellen Verbrennungsmotors.* Der durch eine chemische Veränderung erzielbare Arbeitsbetrag ist theoretisch aus dem Anfangs- und Endzustand zu berechnen. Dies Maximum des überhaupt erzielbaren Arbeitsbetrages nennt Vf. das mechanische Äquivalent der chemischen Verwandlung. Das Verhältnis der von einem (Verbrennungs-) Motor gelieferten Arbeit zum mechanischen Äquivalent des im Motor sich vollziehenden chemischen Prozesses ist der rationelle Nutzeffekt des Motors. Je kleiner das Anfangsvolumen des zu verbrennenden Gases, desto gröſser der Nutzeffekt. Vf. schlägt vor, Petroleum u. dergl. in glühendes, festes Oxyd, z. B. CuO, hineinzupressen und das reduzierte Cu wieder zu oxydieren, wobei der Sauerstoff der Luft auf ein 7000-mal kleineres Volumen gebracht wird, und die Oxydation zur Arbeitsleistung benutzt werden kann. (Physikalische Ztschr. **6**. 805 bis 806. 9/11. [20/9.] 1905. Würzburg.) W. A. ROTH-Berlin.

L. Marino und **G. Sericano**, *Physikalisch-chemische Studie über die chemische Natur der Enzyme und ihre Wirksamkeit.* Über die chemische Natur der Enzyme ist nichts bekannt. Über die Wrkg. des Lichtes auf die Enzyme gehen die Befunde stark auseinander. — Die Vff. arbeiten mit *Emulsin* und *Maltase*. Emulsin ist — entgegen früheren Angaben — empfindlich gegen Licht; die Wirksamkeit nimmt bis zu einem Minimum ab, um wieder anzusteigen, usf. mit deutlicher Periodizität. Die Vff. halten es für sehr möglich, daſs alle Enzyme ähnliche Erscheinungen zeigen. Die Herst. des Emulsinpräparates wird genau beschrieben. Nach fünfmaliger Fällung, Extraktion etc. enthält das Präparat noch 0,5% Asche (Mg- und wenig Ca-Phosphat). Beide Präparate, Emulsin u. Maltase, waren weiſs, in W. l.; die Lsgg. hatten einen Stich ins Rötliche. Tropft man eine konz. Emulsinlsg. in viel W., so entsteht eine Trübung, die bei Zugabe von mehr Emulsin nachläſst u. bei Zugabe von viel W. wieder auftritt. Die Erscheinungen erinnern an Hydrolyse. Das gel. u. das abgesetzte Emulsin hat die gleiche Zus. Oberhalb 30° bleiben die Lsgg. auch bei Zugabe von viel W. klar. Maltase zeigt ein ähnliches Verhalten,

nur liegt die Temperatur, oberhalb deren keine Ausfällung mehr eintritt, tiefer. Man sieht, wie sehr es auf Temperatur u. Konzentration ankommt. Die Zus. des Emulsins ist im Mittel folgende: 43,68% C, 7,62% H, 13,64% N; die der Maltase: 43,48% C, 6,87% H, 6,80% N. Das Verhältnis C:H ist also das gleiche; das Emulsin enthält genau doppelt so viel N als die Maltase.

18—20%ig. Emulsinlsgg. werden unter Ausschluſs von Sauerstoff dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Aktivität der Lsgg. wird von Zeit zu Zeit gemessen, zugleich das Leitvermögen, das Drehungsvermögen und der Brechungsexponent. Unter gleichen Verhältnissen werden von Emulsin bei Beginn der Belichtung 93,6% Salicin zersetzt, nach 6 Tagen 70,2, nach 11 Tagen 15,1, nach 16 Tagen 28,0, nach 21 Tagen 35,0, nach 26 Tagen 38,5, nach 60 Tagen ca. 10%. Emulsinlsgg., die nur den Licht- oder nur den Wärmestrahlen ausgesetzt waren, änderten sich gar nicht. Schwächeres Sonnenlicht wirkte auf die Lsgg. nicht ein. Dasselbe gilt für Maltaselsgg. Das gel. Emulsin, dessen Wirksamkeit nach 60 Tagen so stark zurückgegangen war, war chemisch und physikalisch unverändert. Emulsin- u. Maltaselsgg. von gleicher Konzentration haben dasselbe Leit-, Brechungs- und Drehungsvermögen. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 407—17. 2/11. [30/1.] 1905. Lab. f. pharmas. Ch. Genua.) W. A. Roth-Berlin.

Victor Henri, *Gesetze der Enzymwirkung und heterogene Katalyse.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **51**. 19; C. **1905**. I. 96; daselbst weitere Literaturangaben.) Keine Enzymrk. ist monomolekular, man kann nur empirische Formeln aufstellen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des vom Enzym angegriffenen Stoffes ist für alle Enzyme die gleiche. Die Nernstsche Theorie der heterogenen Rkk. ist auf die Enzyme nicht anwendbar. Man würde viel gröſsere Geschwindigkeiten berechnen, als gefunden sind. Der Diffusionsvorgang verläuft viel schneller als der eigentliche, in seinem Wesen noch unbekannte Umsetzungsvorgang. Vf. stellt, unter der Voraussetzung, daſs die Geschwindigkeiten der beiden Vorgänge der Konzentration des reagierenden Körpers proportional sind, eine sehr komplizierte, aber allgemein gültige Formel für die Enzymrkk. auf. Diejenige Kurve, welche die von einem Kolloid absorbierte Menge eines zugefügten Stoffes in ihrer Abhängigkeit von der Gröſse des Zusatzes darstellt, und diejenige, welche die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Enzymrk. von der Konzentration darstellt, ähneln sich sehr. Das läſst sich leicht erklären, wenn man annimmt, daſs der vom Enzym angegriffene Körper sich zwischen Lsg. und Kolloidphase verteilt u. die Geschwindigkeit der Rk. an der Kolloidoberfläche der Konzentration in der Kolloidphase proportional ist. Auch die Wrkg. mancher Gifte läſst sich durch einen ähnlichen Gedankengang erklären. — In der Diskussion wird vornehmlich die Wrkg. der Viskosität besprochen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 790—94. 27/10. [2/6.*] 1905. Paris-Karlsruhe.) W. A. Roth-Berlin.

Anorganische Chemie.

Osc. Knoblauch, *Über die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes für Druck bis 8 Atm. und Temperaturen bis 350°.* Vf. beschreibt kurz die Anordnung der gemeinsam mit **Max Jakob** angestellten Verss. Die beobachtete Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_p des Wasserdampfes von Druck u. Temperatur ist die gleiche wie die von R. Linde theoretisch geforderte u. von H. Lorenz experimentell gefundene, d. h. Abnahme mit steigender Temperatur und Zunahme mit wachsendem Druck. Eine ausführliche Mitteilung erscheint später. (Physikalische Ztschr. **6**. 801—2. 9/11. [28/9.*] 1905. München-Meran.) W. A. Roth-Berlin.

G. F. A. Ten Bosch, *Arsenikhaltiges Wasserstoffsuperoxyd.* Vf. hat in 1 l Wasserstoffsuperoxyd des Handels 128 mg As_2O_3 nachgewiesen und warnt vor Verwendung eines derartigen Präparats in der Therapie. (Pharmaceutisch Weekblad **42**. 951. 18/11. 1905. Leiden.) LEIMBACH.

Raoul Pictet, *Zur Geschichte und Theorie der Verflüssigung der Luft.* WILLIAM SIEMENS nahm 1854 ein Patent auf ein Verf. zur Darst. von fl. Luft, das im Prinzip dem LINDEschen gleicht. Die von LINDE gegebene Theorie ist falsch, da es sich nicht um innere, sondern um äufsere Arbeit handelt. Berechnet man die Temperaturerniedrigung nach beiden Annahmen, so erhält man bei tiefen Temperaturen erhebliche Differenzen. Messungen des Vfs. zeigen, dafs die Temperaturdifferenzen der äufseren Arbeit entsprechen. Das Verf. von HAMPSON wird erwähnt und ein Verf. des Vfs., Sauerstoff aus fl. Luft darzustellen (siehe nachsteh. Ref.). — In der Diskussion vermag niemand die Ansicht des Vfs. zu teilen. (Physikalische Ztschr. **6**. 785—87. 9/11. [27/9.*] 1905. Wilmersdorf-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

Raoul Pictet, *Über industriellen Sauerstoff, seine Herstellung und Bedeutung.* Verdampft fl. Luft, so kann man mit der bei der Verdampfung entstehenden Kälte mit 2 Atm. Druck eine der verdampfenden gleiche Luftmenge verflüssigen und so grofse Mengen fl. Luft kontinuierlich und billig herstellen. Da der O_2 zuletzt verdampft, kann man ihn getrennt auffangen und zu 1 Pfennig pro cbm darstellen, was namentlich die Beleuchtungstechnik umwälzen dürfte. (Physikalische Ztschr. **6**. 787. 9/11. [27/9.*] 1905. Wilmersdorf-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Domergue, *Schwefelblumen und sublimierter Schwefel.* Die Entgegnung (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 393; C. **1905**. II. 1482) hat Vfs. Absichten mit der Best. des in CS_2 unl. Anteils von sublimiertem Schwefel mifsverstanden. Nur die Folgerung, dafs ein weniger als 12% in CS_2 unl. Schwefel enthaltendes Präparat durch gemahlenen Schwefel verfälscht sei, ist zulässig, während ein höherer Gehalt noch nichts über die Reinheit der Ware besagt. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 431 bis 433. 15/11. 1905.) WOY.

R. Brauns, *Ungewöhnlich lange Beständigkeit des monoklinen prismatischen Schwefels.* Vf. hat ein Präparat von monoklinem Schwefel 6 Jahre lang erhalten. Dasselbe ging verloren, indem es aus Versehen erwärmt wurde, und die aus dem geschmolzenen Schwefel wieder entstandene unbeständige Modifikation nach einem Tage in die beständige rhombische überging. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1905**. 678. 15/11. 1905. Kiel.) HAZARD.

Maurice Coste, *Elektrisches Leitvermögen des Selens.* Zur Messung des Leitvermögens schm. man gewöhnlich das Se zwischen 2 Metallplatten. Bei plötzlicher Abkühlung erstarrt es glasig u. ist nicht leitend. Beim Erwärmen tritt Umwandlung in metallisches und leitendes Selen ein. Diese Methode leidet an dem Fehler, dafs Se mit allen Metallen Verbb. bildet, selbst Au wird durch Se angegriffen. Vollständig intakt bleibt nur Kohlenstoff, den man zweckmäfsig in der Form von sibirischem Graphit anwendet. Für die Verss. wurde das Se aufs sorgfältigste gereinigt. Se wurde unvollständig in reiner KCN-Lsg. gel., die Lsg. filtriert u. mit h. HCl tropfenweise gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das Se im Vakuum destilliert. Die Umwandlung der glasigen in die amorphe Modifikation beginnt immer an der Peripherie. Beim Abkühlen auf die gewöhnliche Temperatur nimmt das umgewandelte metallische Se den Endwert seines Leitvermögens erst

nach einiger Zeit an. Der Widerstand eines Parallelepipeds von den Kanten 90, 1 und 0,5 mm betrug:

am Anfang	44 000 Ohm	nach 24 Stunden	78 000 Ohm
nach 1 Stunde	60 000 „	nach 48—96 Stunddn . .	86 000 „
nach 2 Stunden	63 500 „		

Gegen Licht ist Se um so empfindlicher, je weniger kompakt seine metallische Modifikation ist. Wahrscheinlich beruht die Wrkg. des Lichtes auf 2 Ursachen: 1. auf einer Veränderung der Oberfläche des Se, 2. auf Erwärmung infolge Absorption der Lichtstrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 715—17. [6/11.*] 1905.) SACKUR.

Erich Müller und **Romuald Nowakowski**, *Herstellung kolloidaler Lösungen von Selen und Schwefel durch elektrische Verstäubung.* Kolloidale Selenlsgg. hat SCHULZE (J. f. pr. Chem. [2] **32**. 390) durch Reduktion neutraler, sehr verd. SeO_2-Lsgg. mit SO_2 erhalten, während GUTBIER (Z. f. anorg. Ch. **32**. 106; C. **1902**. II. 877) sich des Hydrazinhydrats als Reduktionsmittel bediente. — Die Vff. schmelzen auf einem Platinblech nur so viel Selen auf, daſs noch ein Teil des Metalles frei bleibt, tauchen das Blech dann als Kathode in reines W. ein u. stellen ihm einen Pt-Draht als Anode gegenüber. An der Berührungsstelle Selen-Platin treten dann schon bei geringer Spannung des Stromes bräunlichgelbe, später weiſslichrote Schlieren auf, während ein Teil des Se an der Anode in roten Flocken wieder ausgefällt wird. Schlieſslich erhält man wss. Lsgg. von *kolloidalem Selen*, die nach dem Filtrieren im durchfallenden Licht feurig gelbrot, bezw. in dünneren Schichten schmutziggelb, und im auffallenden Licht weiſslichgelbrot erscheinen. Für sich aufbewahrt, setzen sie nur langsam Se ab, durch Elektrolyte, im besonderen durch Säure, werden sie aber rasch und vollständig gefällt. — Bei einer Stromspannung von 20 Volt beansprucht die Herst. etwas konzentrierterer Lsgg. dieser Art mehrere Stunden; bei 220 Volt vollzieht sich die Rk. wesentlich rascher, doch wird in diesem Fall die Belästigung durch *Selenwasserstoff*, der bei der elektrischen Verstäubung des Selens stets auftritt, so erheblich, daſs man in geschlossenen Gefäſsen arbeiten muſs, durch welche Wasserstoff geleitet wird, der den SeH_2 in eine vorgelegte Waschflasche mit $AgNO_3$-Lsg. übertreibt. Bei Anwendung der höheren Stromspannung empfiehlt es sich ferner, die Anode in einem Raum unterzubringen, der durch ein Stück tierischer Blase von der Kathode getrennt ist. — Behandelt man in gleicher Weise ein partiell mit Schwefel überzogenes Platinblech, so erhält man mit 220 Volt innerhalb 1 Stunde eine milchigweiſse, wss. Lsg. von *kolloidalem Schwefel*, die kräftig nach *Schwefelwasserstoff* riecht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3779—81. 25/11. [9/11.] 1905.) STELZNER.

E. Groschuff, *Über die Jodsäure.* I. Verhalten der Säure beim Erhitzen. Zunächst wurde in einer dem BECKMANNschen App. ähnlichen Vorrichtung das Verhalten der S. beim Erwärmen beobachtet und gefunden, daſs sie bei ca. 80° rasch verwitterte. Bei 110° wurde das Thermometer stationär, u. der Wasserdampf entwich lebhafter. Dann wurde die S. wieder trocken, ohne daſs bis 190° ein Haltepunkt zu beobachten war. Besonders deutlich läſst sich die B. einer Teilschmelze bei 110° erkennen, wenn man im geschlossenen Rohr erhitzt. Als Siedegrenze wurde ebenfalls 110° beobachtet, wenngleich dabei auch groſse Überschreitungen vorkommen können. Das bei 110° entstehende Prod. erwies sich von der Zus. $J_2O_5 + {}^1/_2H_2O$ und war schon von MILLON beobachtet, seine Existenz aber von anderen Forschern bestritten worden. Das letzte Drittel W. wird erst gegen 190° abgegeben, dabei tritt geringe Zers. ein. Unter 300° kann man die

Jodsäure leicht verflüchtigen. Vf. versuchte nun, mit Hilfe eines Registrierpyrometers den Umwandlungspunkt von $J_2O_5 \cdot {}^1/_2H_2O$ oder $J_2O_5 \cdot JO_3H$ genauer festzulegen, konnte aber nur einen Haltepunkt zwischen 190—200° erkennen; der diskontinuierliche Übergang und damit die Existenz der Verb. als chemisches Individuum scheint durch die Verss. erwiesen; vgl. die Kurve im Original.

II. Löslichkeit und Modifikationen in Wasser. Durch Beobachtung der Temperatur, bei welcher aus einer gesättigten Lsg. durch Abkühlen abgeschiedene feste Phase verschwindet, ermittelte Vf. bei 13,5° 286,1 g auf 100 H_2O mit D^4. 2,4256 u. bei 18° 293,1 g auf 100 W. mit D^4. 2,4711. Wegen auftretender Übersättigungserscheinungen ergänzte Vf. diese Unterss. durch Schüttelverss. Während die Kristallisationsgeschwindigkeit gering ist, ist die Löslichkeit beträchtlich, nimmt aber mit Zunahme der Sättigung ab. Die Übersättigung ließ sich bis zu einem Gehalt von 95 % S. beim Erwärmen u. bis zu 2 % über H_2SO_4 oder P_2O_5 treiben. Aus Lagg., welche bei 0° übersättigt sind, findet auch bei weiterem Abkühlen trotz Impfens keine Abscheidung von Jodsäure statt. Bei —20° läßt sich der Glasstab in der M. kaum noch bewegen, und schließlich wird sie glashart. Als eutektische Temperatur S.-Eis ergab sich ca. —14° mit 72,7 % HJO_3. KÄMMERER hatte angeblich ein Hydrat, $HJO_3 \cdot 4\,{}^1/_2H_2O$, gefunden. Vf. konnte dies jedoch nicht bestätigen.

Auch über 100° wurden die Verss. fortgesetzt; dabei kam dem Vf. die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit zustatten. Denn es konnte auf 0° fast ohne Konzentrationsänderungen abgekühlt werden. Die erhaltenen Werte sind tabellarisch zusammengestellt u. als Mol. J_2O_5 : 100 Mol. Lsg. graphisch verwertet. Z. B. wurde gefunden in g HJO_3 auf 100 g Lsg. —15° 73,8, 0° 74,1, +16° 75,6, 80° 82,5, 110° 86,5 (HJO_3 + HJ_3O_8), 140° 88,3 (HJ_3O_8). Die Bodenkörper stehen in Klammern.

III. Löslichkeit der HJO_3 in HNO_3

	von 27,73 % HNO_3	von 40,88 % HNO_3	[in W.]
$t°$ 0	18	9	74,1
20°	21	10	75,8

In 100 %ig. HNO_3 ist sie sehr gering.

IV. Molekulargewicht und elektrische Leitfähigkeit. Die Beststt. des Mol.-Gew. unternahm Vf. mit der BECKMANNschen Gefriermethode und erhielt Werte, die mit früher gewonnenen nahezu übereinstimmten. Sie liegen zwischen den beiden von der Theorie für eine einbasische HJO_3 gegebenen Grenzen 175,87 bis 87,9,4 und nur teilweise zwischen den für $H_2J_2O_6$ gegebenen Grenzen 351,72 u. 117,25, sie zeigen im Gegensatz zu den nach der LANDSBERGERschen Methode durch ROSENHEIM und LIEBKNECHT ermittelten Zahlen eine scharf ausgeprägte Abhängigkeit von der Konzentration der Lsg., sie nehmen ferner mit der Verdünnung rasch ab u. nähern sich schließlich dem für die völlig dissociierte HJO_3 verlangten Grenzwert. Zur weiteren Aufklärung hat Vf. auch Leitfähigkeitsmessungen für verschiedene Temperaturen herangezogen. Danach nimmt die Dissociation mit der Temperatur nur wenig ab. Eine Zusammenstellung der nach beiden Methoden erhaltenen entsprechenden Werte zeigt wenig gute Übereinstimmung. Die Abweichungen werden aber kleiner, wenn man mit ROSENHEIM und LIEBKNECHT annimmt, daß HJO_3 sich mit zunehmender Konzentration polymerisiert, u. die i-Werte entsprechend umrechnet. Neben Doppelmolekülen $H_2J_2O_6$ könnte mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auch $H_3J_3O_9$ in Frage kommen. Vgl. die Tabelle im Original. Damit im Einklang steht auch die von F. MYLIUS gefundene Eiweißsrk.

V. Allgemeines. Es sind also folgende Verbb. der Jodsäure festgestellt: HJO_3, J_2O_5 u. HJ_3O_8 (Anhydrosäuren). Die außerdem noch existierende amorphe Modifikation der Jodsäure kann als stark übersättigte Lsg. aufgefaßt werden, so-

wohl in bezug auf HJO_3 und HJ_3O_8. Während die kristallische Form in absol. A. unl. ist, wird die amorphe von diesem leicht aufgenommen. Die kristallische HJO_3 verwittert an trockener Luft, kehrt aber in feuchter Luft zum Anfangszustand zurück. Die Abspaltung von Wasser aus $2J_2O_5 \cdot JO_3H$ würde zu dem Schema J_5O_{13} für Jodsäureanhydrid führen. Der Verlauf der Wasserabspaltung bei 110° kann quantitativ durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$100\,[H_3J_3O_9] \longrightarrow 82{,}1\,[HJ_3O_8] + \underbrace{(26{,}7\,J_2O_5 + 108{,}9\,H_2O)}$$

Jodsäure Anhydrosäure Lsg.

Ebenso wie die Jodsäure existiert Metaphosphorsäure in mehreren polymeren Modifikationen. Im Gegensatz zu HNO_3 sind Hydrate der Jodsäure nicht herstellbar gewesen. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 331—52. 9/11. [25/8.] 1905. Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) MEUSSER.

Petru Bogdan, *Der Dissociationszustand der Salpetersäure.* Man kann aus dem Teilungsverhältnis eines starken Elektrolyten zwischen W. und einem organischen Lösungsmittel Aufschluſs über die Gültigkeit des OSTWALDschen Gesetzes erhalten, wenn der Elektrolyt im 2. Lösungsmittel dasselbe Molekulargewicht besitzt wie sein undissociierter Anteil in W. Diese Methode ist zuerst von ROTHMUND und DRUCKER (Z. f. physik. Ch. **46**. 827; C. **1904**. I. 508) für *Pikrinsäure* angewendet worden. Vf. stellt analoge Vers. mit HNO_3, W. und Ä. an. Ein Vorvers. bewies, daſs HNO_3 in Ä. das einfache Mol.-Gew. besitzt, da die Siedepunkterhöhung die normale ist. Es ergab sich eine strenge Gültigkeit des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes in der wss. Phase; doch besteht die Möglichkeit, daſs in verdünnteren Lsgg. Abweichungen auftreten. Die angewendeten Konzentrationen betrugen im W. 0,14—1,0 n. (Z. f. Elektrochemie **11**. 824—26. 17/11. [1/11.] 1905. Jassy.) SACKUR.

E. Cohen, *Über das explosive Antimon.* Vortrag auf der Jahresversammlung der Bunsengesellschaft in Karlsruhe (vgl. Z. f. physik. Ch. **52**. 129; C. **1905**. II. 203, COHEN u. STRENGERS). In der Diskussion entwickelt **Jordis** Ideen über den Zusammenhang der *Explosivität*, der *Passivität*, des *Allotropismus* etc. Das Auftreten eines Elements in metallischer oder metalloider Form ist nur eine Frage der Versuchsbedingungen. Zwischen der metallischen Form des Metalloids und den gewöhnlichen Metallen bilden sich Legierungen. Es folgt die Umwandlung in die metalloide Form, u. neben dem Metall findet man die Verb. ($Sb + SbCl_3$). Ähnliche Vorgänge werden aufgezählt. Passivität kommt so zustande, daſs sich der Sauerstoff metallisch auf oder in der Oberfläche abscheidet. Da O_2 noch weniger als Pt oder Au elementare Kationen bildet, muſs das Potential des metallischen O_2 noch edler sein. Je nach der Geschwindigkeit der reversibeln B. : 2 metallischer $O \rightleftharpoons$ metalloider O_2 wird der passive Zustand länger oder kürzer andauern u. ein niederes oder höheres Potential erfordern, unterhalb dessen er noch besteht. Die Überspannung zeigt die Grenze an für die B. der Sauerstoff-, bezw. Wasserstofflegierung. Nach der Stellung im periodischen System muſs das Fluor am schwersten den metallischen Zustand annehmen. In der Tat hat COHEN aus SbF_3 kein explosives Sb erhalten. Der metallische Zustand ist durch die Legierung in unbestimmten Verhältnissen gekennzeichnet, der metalloide, wenn man annimmt, daſs die Metalle in den Salzen metalloiden Charakter haben, durch die Verb. in bestimmten, stöchiometrischen Verhältnissen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 787—90. 10/11. [3/6.*] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

Alfred Stock und **Werner Siebert**, *Die Modifikationen des Antimons.* Wie

das Arsen, existiert auch das *Antimon* in einer gelben, einer schwarzen und einer metallischgrauen Modifikation; letztere (F. 632°; D. 6,7) ist die beständigste. — *Schwarzes Antimon* kann man — allerdings immer nur in sehr kleinen Mengen — nach folgenden 3 Verff. erhalten: I. Durch rasche Abkühlung der Dämpfe des gewöhnlichen Antimons. Der hierzu erforderliche App. (Fig. 3) ist ähnlich demjenigen für die Umwandlung des schwarzen Arsens in gelbes (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4572; C. **1905**. I. 208) konstruiert. Das äufsere Gefäfs *A* steht durch das Rohr *B* mit einer Hg-Luftpumpe in Verbindung. Das Rohr *C* wird durch einen Schliff gehalten; sein unteres Ende kann durch die Heizvorrichtung *D* erwärmt werden. Letztere besteht aus einem Porzellanrohr, auf welches 0,25 mm starker Pt-Draht bifilar aufgewickelt ist, der durch Asbestpapier in seiner Lage festgehalten u. elektrisch erhitzt wird. Die Temperatur läfst sich durch ein in das Porzellanrohr gestecktes Thermometer oder mittels eines Thermoelements bestimmen. (Diese Heizvorrichtung hat sich auch bei der *Darstellung des gelben Arsens* besser bewährt als das früher benutzte Kryptol.) — Während *A* mit fl. Luft gekühlt wird, bringt man das auf *C* durch Erwärmen von SbH_3 auf 160—170° niedergeschlagene Sb bei möglichst tiefer Temperatur zur Sublimation. Bei etwa 300° (im absol. Vakuum) scheidet sich auf *A* dann ein Spiegel von schwarzem Sb ab. — II. Durch Oxydation von flüssigem Antimonwasserstoff mit Sauerstoff bei —40° (vgl. Stock, Guttmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 898; C. **1904**. I. 987). — III. Aus gelbem Antimon durch Erwärmen auf über —90° oder Belichten bei tiefen Temperaturen. — Das schwarze Antimon scheint immer amorph zu sein; D. 5,3; es ist leichter flüchtig und chemisch aktiver als graues Sb; so oxydiert es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, manchmal sogar unter Selbstentzündung. Unter Luftabschlufs erwärmt, geht es unter Wärmeentw. in die metallische Modifikation über; diese Umwandlung erfolgt bei 400° momentan, langsam auch beim Kochen mit W. — Die schwarze Form ist mithin die labile, die graue die stabile und deshalb allein in der Natur vorkommende Abart dieses Elements, das mithin gleich dem Arsen monotrop sein dürfte. — Gemische von grauem und schwarzem Sb erhält man z. B. auch bei der Reduktion von $SbCl_5$ mit Al, bei der Zers. von Antimonnatrium mit W. oder von Antimonmagnesium mit HCl.

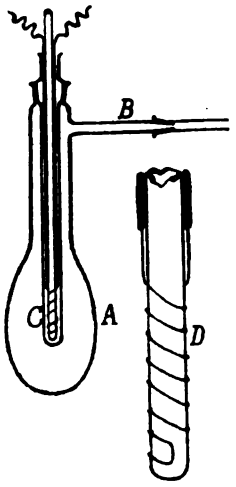


Fig. 3.

Viel schwieriger ist die *Darstellung von gelbem Antimon*, das Stock u. Guttmann (l. c.) bereits durch Einleiten von O in fl. SbH_3 bei —90° gewonnen haben; hierbei kommt man durch geringe Ozonisierung des Sauerstoffs etwas rascher zum Ziel, doch gelang es nie, mehr als 4 mg auf einmal darzustellen, da bei weiterer Fortsetzung des Vers. immer Schwärzung des Prod. eintrat. Die gewonnene gelbe M. ist frei von H (kann also nicht etwa ein komplizierter zusammengesetzter Antimonwasserstoff sein), enthält aber minimale Mengen (0,1 ccm auf 4 mg) SbH_3 okkludiert. Die Ggw. von W. ist ebenfalls ausgeschlossen, da Vff. gelbes Antimon auch bei der Einw. von Chlor auf SbH_3 bei sehr tiefer Temperatur gewinnen konnten. In fl. Luft verläuft diese Rk. noch so energisch, dafs sich das abgeschiedene Sb infolge der Reaktionswärme dunkel färbt; läfst man aber Lsgg. von SbH_3 und Cl in fl. *Äthan* (das übrigens auch HCl leicht löst) bei —100° aufeinander einwirken,

so scheidet sich rein gelbes Sb ab. — Das Verf. gestattet, 0,1 g des interessanten Stoffes auf einmal darzustellen. — Verss., gelbes Antimon durch Einw. von Ozon auf SbH_3 darzustellen, schlugen fehl, da bei —90°, selbst wenn der O nur 2% Ozon enthielt, Explosion eintrat, bei tieferen Temperaturen aber überhaupt keine Umsetzung erfolgte. — Das gelbe Sb ist weit unbeständiger als die gleich gefärbte As-Modifikation; oberhalb —90° wird es selbst im Dunkeln rasch schwarz. Die gelbe Farbe, die seine Lsg. in CS_2 von —50° zeigt, rührt nicht von unverändertem, gelbem Sb her, sondern von kolloidalem, schwarzem Sb, da das Filtrat farblos erscheint. — Ebenso ist die immer stärker werdende Gelbfärbung der CS_2-Lsgg. von gelbem As auf B. von kolloidal gel. As zurückzuführen, welches dann allmählich in roten oder schwarzen MM. ausfällt. — Das *explosive α-Antimon* von COHEN ist möglicherweise mit dem schwarzen Sb der Vff. identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3837—44. 25/11. [13/11.*] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

A. Wafsmuth, *Über die Ermittlung der thermischen Änderungen des Elastizitätsmoduls aus den Temperaturänderungen bei der gleichförmigen Biegung von Metallstäben.* Beim Biegen und Tordieren kühlen sich die Metallstäbe ab; eine genaue Messung der Abkühlung gibt die thermische Änderung des Elastizitätsmoduls (ε), da die eine Gröfse der anderen proportional ist. Vf. mifst mittels eines Konstantan-Fe-Elements und findet Werte von ε, die mit den auf ganz anderem Wege bestimmten gut übereinstimmen. Untersucht werden: Stahl, Cu, Au, Pt, Ag, Messing. In Übereinstimmung mit der Theorie zeigt es sich, dafs jeder Querschnitt des gleichförmig gebogenen Stabes — von den Enden abgesehen — die gleiche mittlere Temperaturänderung aufweist. (Physikalische Ztschr. **6**. 755—56. 9/11. [25/9.*] 1905. Graz-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Streintz, *Über Metallstrahlen.* Im Anfang mit Ann. der Physik [4] **18**. 198; C. **1905**. II. 1485 übereinstimmend. Vf. weist das Leitendwerden der Luft mit Hilfe einer elektrostatischen Methode nach. Den dabei gestellten hohen Ansprüchen in bezug auf unveränderliche, vollkommene Isolation genügt nur Bernstein u. Paraffin. Aus quadratischen Metallplatten (Mg u. Cu) werden Kondensatoren hergestellt, die in trockener CO_2 u. Luft untersucht werden. In CO_2 verhält sich der Mg-Kondensator wie der Cu-Kondensator in trockener Luft. In Luft verhält sich der Mg-Kondensator anders. Es ist, als wenn Mg durch die positive Ladung den Charakter eines edleren Metalles annähme. Vielleicht kann man ein Metall durch entsprechende positive Ladung vor Oxydation schützen. Der Strom, der durch die Oxydation des Mg entstand, war bei den Dimensionen des Kondensators nur ca. 10^{-13} Amp. (Physikalische Ztschr. **6**. 764—68. 9/11. [26/9.*] 1905. Graz-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

Lothar Wöhler u. H. Kasarnowski, *Beitrag zur diluten Färbung der Alkali- und Erdalkalihalogenide.* GIESEL, ELSTER u. GEITEL halten die Ursache der Färbung des Steinsalzes für identisch mit der durch Kathodenstrahlen u. Alkalimetalldampf hervorgerufenen und führen sie auf den Gehalt an Subchlorid oder Metall zurück. Da WÖHLER eine andere Ansicht vertreten hat, so sollte versucht werden, Unterschiede genauer festzulegen.

Steinsalzfärbung. Die Färbung des Salzes wurde auf einen Gehalt an organischer Substanz von WÖHLER zurückgeführt. Beim Erwärmen kann man ziemlich grofse Stücke entfärben, Abscheidung von Kohle wie beim Glühen von Rauchtopas, Flufsspat konnte nicht beobachtet werden. Bei quantitativer Analyse wurden aber 0,0579% CO_2 = 0,0158% C und 0,0083% H_2 gefunden. WITTJEN u. PRECHT hatten weniger gefunden. Das feine Pulver eines dunkelblauen Stückes war ebenfalls blau und behielt auch beim Verreiben diese Farbe. Die Färbung

kann hiernach nicht als eine optische Erscheinung gedeutet werden. Die Temperatur der Entfärbung ist unterhalb 280° in O_2 niedriger als in H_2, im Strom von Cl_2 bereits bei 240°. WÖHLER hat schon früher darauf verwiesen, daſs die organischen Stoffe nur in diluter Verteilung als feste Lsg. oder in anderer Verb. mit der Mineralsubstanz färben werden. Steinsalz scheint dafür einen Beweis zu liefern, daſs allein die Verteilung des Stoffes, die Färbung des Stoffes ausmacht, weil auch farblose Stücke fast gleiche Mengen C und H enthielten.

Durch Metall künstlich gefärbte Alkali- und Erdalkalihalogenide. Farblose Halogenide wurden in evakuierten Gefäſsen dem Dampfe von Na oder K ausgesetzt. Steinsalzwürfel färbten sich dabei vollständig braunblau bis rotviolett, pleochroitisch unter Einw. von Na und ähnlich bei K. Gereinigt wurden die Salzstücke durch k. A., gesättigter Salzlsg. oder W. Letzteres entfärbt, soweit es löst, darüber geleitetes Cl_2 dann, wenn das Salz auf höhere Temperatur erhitzt wird, bei welcher auch Na-Dampf wieder entweichen kann. In O_2 wird entfärbt bei 570°, in Cl_2 bei 480°; KBr entfärbt sich bei 330°, KJ bei 320°. Beim Schmelzen tritt immer Entfärbung ein. Die Färbung geschieht sehr schnell und wird durch so geringe Metallmengen veranlaſst, daſs sie unterhalb der analytischen Fehler liegen. KCl wird in Na-Dampf violett, beim Erhitzen indigblau, KBr durch K kobaltblau ohne Änderung der Farbe beim Erhitzen. KJ färbt sich zuerst grünlich, dann saphirblau. Es gelang den Vff., auch durch Elektrolyse gefärbte Alkalihalogenide herzustellen, was STOCKEM vergeblich versucht hatte. Bedingung für das Gelingen war Absaugen des Halogens u. Abkühlung von auſsen. Deutliche Färbung zeigten Chloride, wenn das von WÖHLER kürzlich beschriebene Phänomen der Überspannung eingetreten war. Aus Metall u. Salz konnte durch Zusammenschmelzen nur an den durch H_2 abgekühlten Stellen eine Färbung veranlaſst werden. KREUTZ hat am CaF_2 blaue Färbung durch Kathodenstrahlen hervorgerufen, GIESEL durch Ra-Strahlen. $CaCl_2$ auf metallischem Ca erhitzt und dann vom geschmolzenen Ca durch W. und HCl befreit, zeigte sich durchsichtig, aber pleochroitisch, im durchfallenden Licht blau, im auffallenden grün. Die Farbe bleibt auch beim Kochen mit konz. HCl bis zur Auflösung des letzten Stückchens. In H_2 und O_2 trat die Entfärbung bei 720° ein. Nach der Analyse waren 2,4% metallisches Ca vorhanden, ein deutliches Zeichen von Subfluoridbildung oder Metall in fester Lsg., wobei eine Verunreinigung durch Metall vollständig ausgeschlossen ist. Denn die Bruchstücke von Flufsspat behielten ihre Form bis 800° bei. Die Art der Färbung ist jedenfalls, wie GIESEL meint, nicht nur von Salz, sondern auch von Metall abhängig.

Vergleich der gefärbten natürlichen (nat.) Halogenide und der künstlichen (kü.). Nat. Steinsalz entfärbt sich bei 265°, kü. erst bei 570°. Nat. Fluorit entfärbt sich bei 440° in H_2 und O_2, kü. wird erst bei 710° farblos. Nat. Steinsalz zeigt zunächst eine Rosa- u. dann Gelbfärbung. Kü. gelbbraun gefärbtes Salz wird beim Erhitzen violett, rosa, dann blau, dann rotviolett u. bleibt so beim Erkalten. Wegen dieser und anderer Unterschiede erscheint die nat. Färbung anders geartet als die kü. Jene ist wohl durch organische Stoffe, diese durch Metalle veranlaſst. Dagegen ist die Ähnlichkeit der durch Metalldampf und Radium- oder Kathodenstrahlen gefärbten Salze nach WIEDEMANN und SCHMIDT so groſs, daſs beide gleiche Ursache haben müssen. Bemerkenswert ist aber, daſs kathodisch gefärbte Salze Thermolumineszenz und Mangel an Zerstreuungsvermögen elektrischer Ladungen zeigen. Die genannten Autoren halten diese Unterschiede aber nicht für bedeutend. GOLDSTEIN vermutet aber, daſs nicht nur Metalle, sondern auch andere Elemente, wie Cl, NH_4, etwa als allotrope Modifikationen zu färben vermögen. Den Vff. scheint dieser Annahme nichts entgegenzustehen. Sie führen aber auch eine Reihe von Tatsachen dafür an, daſs die Färbungen durch gel. Subchlorid veranlaſst werden, so aber, daſs man etwa eine kolloide Lsg., etwa dem

LORENZschen Metallnebel entsprechend vor sich hat. Für diese Annahme scheinen neuere Beobachtungen von SIEDENTOPF an Steinsalz eine gute Stütze zu bilden. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 353—70. 9/11. [19/9.] 1905. Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

A. Binz und **W. Sondag**, *Zur Kenntnis des Natriumhydrosulfits III.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3549; C. **1904**. II. 1376; **1905**. II. 293.) Zur Aufklärung des Verlaufes der Reaktion mit $Na_2S_2O_3$ (Bildung von Na_2S) bestimmten die Verfasser die verschiedenen Verbindungsformen des S im Hydrosulfitpulver quantitativ. Nach EKKER (Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**. 36) und ORLOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 1311; C. **1905**. I. 692; die Lsg. des Hg in alkal. Jodlsg. nach dieser Methode erscheint wegen der möglichen Hypojodit- u. Jodatbildung gewagt) ergaben sich 29,52% *Hydrosulfitschwefel*, nach Austreiben des SO_2 durch HCl und CO_2 0,93% Sulfatschwefel, nach Oxydation mit NaOH und Luft bis zur Wirkungslosigkeit auf essigsaure Indigkarminlsg. wurden gemäfs FELD (Die Chem. Ind. **21**. 372; C. **98**. II. 868) 0,67% Thiosulfatschwefel, ferner 4,60% Sulfitschwefel nachgewiesen. Pulver gleicher Herkunft hatte sich nach 10 Monaten nur wenig in diesen Werten geändert, was bei der Veränderlichkeit von wss. Hydrosulfit überraschend ist. — Bei der *Einw. von Natriumthiosulfat* zeigt sich aus den analytischen Befunden, dafs Hydrosulfit aus Thiosulfat ein Atom S in den Sulfoxylkomplex aufnimmt und dabei nach vorausgegangener B. eines labilen Thiosulfits in Sulfid und Sulfit zerfällt:

$$\begin{array}{l} NaSO \\ \quad O \\ NaSO_2 \end{array} + Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH = \begin{array}{l} NaS\cdot SO_2Na \\ + \\ Na_2SO_3 \end{array} + Na_2SO_3 + H_2O$$

$$NaS\cdot SO_2Na + 2\,NaOH = Na_2S + Na_2SO_3 + H_2O$$

Summe: $Na_2S_2O_4 + Na_2S_2O_3 + 4\,NaOH = 3\,Na_2SO_3 + Na_2S + 2\,H_2O$

Infolge der angewendeten grofsen Menge Thiosulfats trat dessen Zerfall mit W.: $2Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2\,NaHSO_3$ nur als Nebenrk. auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3830—34. 25/11. [13/11.] 1905. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

L. Marino, *Über die Existensbedingungen der Doppelsalze $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 8H_2O$ und $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$. Ihre Beziehungen zu den entsprechenden Sulfaten der seltenen Erden.* Metalle mit Sesquioxyden, die gar nicht oder nur schwierig Alaun bilden, geben Sulfate von den beiden Typen $R_2(SO_4)_3\cdot Me_2SO_4 + 8H_2O$ u. $R_2(SO_4)_3\cdot 3Me_2SO_4$. Da viele dreiwertigen Metalle (Al, Cr, Fe) saure Sulfate u. SS. bilden, kann man auch die sauren Sulfate der seltenen Erden auf ähnliche Typen zurückführen; umgekehrt hat das Stabilitätsgebiet der Salze $Al_2(SO_4)_3 Me_2SO_4 + 8H_2O$ Interesse im Hinblick auf die grofse Stabilität der entsprechenden Salze der seltenen Erden. Frühere Literaturangaben zeigen Widersprüche u. Unklarheiten. Vf. bestimmt mit den von VAN'T HOFF angegebenen Hilfsmitteln die Löslichkeit des Alauns in W. von 5 zu 5°, oberhalb 75° in noch kleineren Temperaturintervallen. Die Analyse der konz., sirupösen Lsgg. bietet Schwierigkeiten; das Al wird titrimetrisch bestimmt mittels Phosphorsalz u. Uranylacetat; (Genauigkeit 0,3—0,4%), ferner wird die Löslichkeit bei Ggw. von Aluminiumsulfat u. von Kaliumsulfat bestimmt. Ist nur Alaun Bodenkörper, so lösen 100 g W. bei 0° 5,70 g, bei 10° 8,49, bei 20° 12,03, bei 40° 25,00, bei 60° 58,54, bei 70° 94,38, bei 80° 195,00, bei 88° 663,90 g Alaun. Zwischen 0° und dem F. des Alauns geht der Alaun in Lsg. ohne Zers. und ohne partielle Entwässerung.

Wenn man Alaun im W. im Verhältnis 3 : 1 löst, erhält man ein Blumenkohl-

ähnliches Gebilde, das sehr instabil ist u. die Formel $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 14H_2O$ zu besitzen scheint. Stellt man eine übersättigte Alaunlsg. dar (2 Gew.-Tl. Alaun, 1 Gew.-Tl. W.) und führt ein Kriställchen $Tl_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$ ein, so erhält man ebenfalls ein instabiles Hydrat. Vf. stellt sich dieses Salz bei 40° dar. Nach den Analysen scheint es 13—14 H_2O zu enthalten (wahrscheinlich $14H_2O$). Schmilzt man den Alaun in seinem Kristallwasser und läfst ihn lange bei 85—86° stehen, so beobachtet man feine Nadeln, falls kein W. entwichen ist. Eine mit solchen Kristallen gesättigte Lsg. besitzt bei 95° einen Partialdruck des W., der 1 Atmosphäre beträgt. Für das entsprechende, aus Ammoniumalaun erhaltene Salz ist die Temperatur 98°. Die Analysen führen zu Zahlen, die ungefähr mit der Formel $Al_2(SO_4)_3Me_2SO_4 + 8H_2O$ übereinstimmen. Das Hydrat mit $14H_2O$ geht unter starker Wärmeentw. in den gewöhnlichen Alaun über. Beim Oktohydrat geht die Umwandlung stufenweise und mit geringer Temperaturänderung vor sich. — Die *Analysenmethode* mit *Phosphorsäure* u. *Uranylnitrat* gibt auch bei Ggw. von fremden Sulfaten gute Werte, wenn man die Lsgg. stets auf ein u. dieselbe Konzentration bringt. Die Beziehungen zwischen den Löslichkeiten der Oktohydrate (von Al, Ga, In, Tl einerseits und der seltenen Erden andererseits) und der entsprechenden Alaune, soweit solche bekannt sind, führen zu der Annahme, dafs auch die seltenen Erden Alaune bilden müssen. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 341—64. 2/11. [Apr.] 1905. Chem. u. Pharm. Laboratorium des Kgl. Inst. di Stud-Sup. Florenz.)

W. A. Roth-Berlin.

Em. Vigouroux, *Über die Reduktion der Oxyde und über eine neue Darstellungsweise der binären Verbindung $SiMn_2$ durch Aluminium.* Bei seinen Verss. zur Darst. reiner Metalle hat Vf. die Beobachtung gemacht, dafs unter sonst gleichen Bedingungen das Oxyd des darzustellenden Metalles einer um so höheren Oxydationsstufe entnommen werden mufs, je gröfser die Hitze ist, welche zum Schmelzen des Metalles erforderlich ist. So setzt man z. B. zur Darst. von geschmolzem, chemisch reinem *Chrom* dem Gemisch von Cr_2O_3 und Al eine gewisse Menge CrO_3 zu. Andererseits ist bei der Darst. von geschmolzenem *Eisen* der Zusatz einer gewissen Menge von Fe_3O_4 zum Fe_2O_3 angebracht, um das bei Verwendung sehr feiner Pulver häufig auftretende Spritzen zu verhüten. — Zur Darst. des *Mangansilicids*, $SiMn_2$, bringt man ein Gemisch von SiO_2, Mn_2O_3 und Al in einem mit MgO ausgefütterten Tiegel durch eine Zündpille zur Rk. u. läfst die M. langsam in einem Perrotschen Ofen erkalten. Das Gemisch bestand aus 120 g SiO_2, 300 g Mn_2O_3, 150 g Al, bezw. 80 g SiO_2, 300 g Mn_2O_3, 130 g Al. Das gepulverte Reaktionsprod. wurde mit h. 2%ig. HCl behandelt und die zurückbleibenden, kleinen Kristalle rasch mit fluorwasserstoffhaltigem W. abgewaschen. Die Verb. wird durch h. HCl und HNO_3 zum Unterschied von dem Lebeauschen Silicid angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 722—24. [6/11.*] 1905.) Düsterb.

R. F. Weinland und **Walter Fridrich**, *Über einige Chromverbindungen, in denen das Chrom fünfwertig auftritt.* Die Vff. gewannen bei kurzem Stehen von Chromsäure in konz. HCl (geringe Cl-Entw.) u. nachfolgender Zugabe von salzsaurem Pyridin oder Chinolin Verbb., die auf 1 Atom Cr 4 Atome Cl und 1 Mol. Pyridin (resp. Chinolin) enthielten, und bei jodometrischer Best. wurden $^2/_3$ des Cr in diesen Verbb. sechswertig, $^1/_3$ dreiwertig gefunden, entsprechend einem Oxyd $4Cr^{VI}O_3 + Cr_2^{III}O_3$ oder $Cr_2^{V}O_5$. Die einfachste, durch die Best. des Mol.-Gew. bestärkte Annahme ist, dafs die Verbb. Salze einer *Metachromsäure*, $Cr^{V}O_3H$, vorstellen, in der 2 Atome O durch 4 Atome Cl ersetzt sind, also: $O : Cr(:O)OH$, $Cl_2Cr(Cl_2)OH$, $Cl_2Cr(Cl_2)OH \cdot C_5H_5N$, H_2O (entsprechend der bromierten S. des fünfwertigen Mo; Weinland, Knöll, Z. f. angew. Ch. **44**. 115; C. **1905**. I. 997). Durch W. wird diese S. des fünfwertigen Cr in Verbb. des sechs- und dreiwertigen Cr gespalten.

— *Pyridiniumtetrachloroxychromanat*, $CrCl_4(OH), C_5H_5N, H_2O$ (Nomenklatur nach A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorgan. Chemie, Braunschweig 1903, S. 13 u. 73); man fügt zu einer Lsg. von 1,0 g ($^1/_{100}$ Mol.) Chromsäure in möglichst wenig W. 50 ccm bei 0° gesättigter HCl von etwa +10°, gießt nach 2—3 Min. von etwa gebildetem Chromylchlorid ab, gibt eine auf +6° abgekühlte Lsg. von 1,2 g Pyridin (= $^{1,5}/_{100}$ Mol.) in 50 ccm obiger HCl hinzu u. bringt die Temperatur der Mischung auf +10 bis +12°; rotbraune Blättchen, u. Mk. orangegelbe, sechsseitige, nach einer Achse gestreckte Täfelchen; zers. sich an der Luft allmählich unter Gelbwerden u. unter Auftreten von Cl; l. in starker HCl u. in Eg. mit braunroter Farbe; die wss. Lsg. ist gelb u. gibt mit NH_3 $Cr(OH)_3$, mit Bleiacetat $PbCrO_4$. — *Chinoliniumtetrachloroxychromanat*, $CrCl_4OH, C_9H_7N, 2H_2O$; man löst 1,0 g Chromsäure (= $^1/_{100}$ Mol.), sowie 0,7 g Chinolin (= $^1/_{200}$ Mol.) in je 45 ccm bei 0° gesättigter HCl und verfährt dann wie beim Pyridinsalz; rotbraune, glitzernde Nadeln, u. Mk. orangegelbe, schräg abgeschnittene, längliche Täfelchen; weniger beständig als das Pyridinsalz; zers. sich oberflächlich beim Stehen über H_2SO_4; wird an der Luft rasch orangerot und gelb unter Zers. und Auftreten von Cl; sonstige Eigenschaften wie das Pyridinsalz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3784—87. 25/11. [8/11.*] 1905. Tübingen. Chem Lab. d. Univ.) BLOCH.

Wolf Johannes Müller, *Über das anodische Verhalten von Zink und Mangan.* Vf. mißt das Potential einer Mn- und einer Zn-Elektrode gegen Pt in einer gesättigten Lsg. von CrO_3 in n. H_2SO_4. Ein kapillar ausgezogener Heber mit gelatinierter Salzlsg., der an der Elektrode gut anliegt, stellt die Kommunikation zwischen beiden Elektroden her. In sauren Lsgg. von Na_2SO_4 u. NaH_2PO_4 und in neutralen Na_2SO_4-Lsgg. zeigt das Zn absolut normales Verhalten, in 1-molarer NaH_2PO_4-Lsg. und in alkal. Lsgg. dagegen typische anomale Polarisationserscheinungen. Auch das Mn verhält sich in neutraler Na_2SO_4-Lsg. und in sauren Lsgg. vollständig n., in alkal. Lsg. und in 1-molarer NaH_2PO_4-Lsg. nicht. Ist die alkal. Lsg. stark, so treten zeitliche Polarisationserscheinungen, bei hohen Stromdichten violette Schlieren auf, in verd. Lsgg. beobachtet Vf. Pulsationen. Bei n. Verhalten gehen die Metalle mit ihrer kleinsten Wertigkeit in Lösung; das passive anomale Zn in alkal. Sulfatlsg. erinnert an Fe und Ni bei anodischer Behandlung, das Mn in den alkal. Lsgg. an Pb in H_2SO_4 bei anodischer Behandlung. Beim Zn stellt sich bei genügender Stromdichte sofort das passive Potential her. Eine eingehende Diskussion des Verhaltens der Elektroden zeigt, daß typische Passivitätserscheinungen vorliegen. Die Theorien von der Oxydschicht, der Sauerstoff- oder Legierungsschicht und die SACKURsche Hypothese (Z. f. Elektrochemie **10**. 851; C. **1904**. II. 1589) werden diskutiert und verworfen. Nach der Ansicht des Vfs. ist die Änderung der Wertigkeit der primäre Vorgang. Von den beiden verschiedenartigen Metallmodifikationen ist hier in beiden Fällen die aktive die beständige, die passive, erzwungene, unbeständig. Sind wie beim Zn Verbb. von höherer Valenzzahl (4?) unbeständig, so verhält sich das Metall wie eine unangreifbare Elektrode. Welche Wertigkeit dem passiven Mn zukommt, ist noch unentschieden. Bemerkenswert ist der große Einfluß von geringen Mengen von OH'-Ionen, während die geringsten Mengen von H'-Ionen genügen, um das Metall aktiv zu erhalten. Ein anodisch stark depolarisierendes Lösungsmittel, das möglichst wenig H'-Ionen enthält, müßte ein W. zers. Metall, wie Mn, spontan passieren: In der Tat ist Mn in konz. H_2SO_4 + konz. HNO_3 passiv. (Z. f. Elektrochemie **11**. 755—63. 27/10. [2/6.*] 1905. Mülhausen i/E.-Karlsruhe.) W. A. ROTH-Berlin.

Julian Zedner, *Chemische Zusammensetzung der Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator.* Auf chemischem Wege hergestelltes Ni_2O_3 ergab, auf Pt als

Paste aufgetragen, in 25 %ig. KOH gegen H_2 in derselben Lsg. ein Potential von 1,1 Volt, wirkte also nur als Sauerstoffelektrode. Gegen Zn-Amalgam wurde 1,40 Volt erhalten. Wurde jedoch ein Ni-Blech in KOH durch einen Chlorstrom oxydiert, so erhielt Vf. eine Spannungsdifferenz von 1,74—1,79 Volt gegen Zn, denselben Wert, den auch eine positive Elektrode des JUNGNER-EDISON-Akkumulators zeigte. Man kann also auf chemischem Wege das in diesem Akkumulator wirksame Oxyd darstellen. Zur Analyse dieses Oxyds mußte es in größeren Mengen auf einem Pt-Blech niedergeschlagen werden. Dies gelang durch anodische Abscheidung aus ammoniakalisch oder alkal. gehaltener $NiSO_4$-Lsg., ferner aus einer Lsg. mit weinsaurem, bezw. essigsaurem Alkali. Zur Analyse wurde das Oxyd über H_2SO_4 getrocknet und der „aktive" Sauerstoff mit KJ-Lsg. bestimmt. Seine absol. Mengen variierten bei den verschiedenen Präparaten, doch war das Verhältnis von Ni zum aktiven O nahezu konstant = 7,4, entsprechend der Formel Ni_2O_3. Der W.-Gehalt schwankte zwischen den Zuss. $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ u. $Ni_2O_3 \cdot 11\,H_2O$. Zur völligen Identifizierung dieses Oxyds mit dem in der positiven Akkumulatorplatte wirksamen wurden genauere Potentialbestst. beider Oxyde gegen eine Zinkamalgamelektrode ausgeführt, die übereinstimmende Werte lieferten. (Z. f. Elektrochemie **11**. 809—13. 17/11. [21/10.] 1905. Göttingen. Inst. f. phys. Chemie.) SACKUR.

Harry C. Jones, *Das Atomgewicht des Radiums und das periodische System.* Als *Atomgewicht des Radiums* ist von Mme. CURIE auf rein chemischem Wege der Wert 225 ermittelt worden, während eine von RUNGE u. PRECHT (Philos. Mag. [6] **5**. 476; C. **1903**. I. 1075) angewandte physikalische Methode den Wert 258 ergeben hat. Der letztere Wert weist dem Radium im periodischen System eine Stellung hinter Thorium und Uran an, was nach der Beziehung, die zwischen der M. des Atoms und dessen Radioaktivität besteht, zu erwarten ist. Je größer die M. des Atoms ist, um so geringer ist seine Stabilität, u. infolgedessen um so größer seine Radioaktivität. Für den Wert 225 spricht besonders, daß er das Radium in die gleiche Gruppe des periodischen Systems stellt, wie das ihm chemisch nahe verwandte Ba, u. zwar in die 12. Gruppe. Vf. weist darauf hin, daß die At.-Geww. zweier aufeinander folgender Glieder einer Gruppe des periodischen Systems in der Regel um 25—28 differieren, daß aber die Differenz zuweilen auch 31—32 u. noch mehr beträgt. Das Radium könnte deshalb auch bei Annahme des Wertes 258 in eine Gruppe mit dem Ba gestellt werden, wenn man ihm eine neue Reihe, die 13., zuweist. Die charakteristischen physikalischen Eigenschaften des Radiums, besonders der Umstand, daß seine Radioaktivität wenigstens 1500000 mal so groß ist als die des Urans, rechtfertigen es vollkommen, daß dieses Element allein in eine neue Reihe gestellt wird. (Amer. Chem. J. **34**. 467—71. Nov. 1905. JOHNS HOPKINS Univ., Chem. Lab.) ALEXANDER.

Julius Meyer, *Über eine Modifikation des Kalomels.* Bei der Reduktion von Sublimat durch Lithiumsulfit hat Vf. eine neue Form von Kalomel erhalten. Beim Vermischen einer Lsg. von 27 g Sublimat mit einer lauwarmen Lsg. von 12 g Sulfit schied sich sofort ein Nd. von Kalomel ab. Im klaren Filtrat erschienen beim Erwärmen auf 70° glänzende, sich rasch vermehrende Schüppchen von ca. 1—1,5 qmm, welche beim Absetzen ein ziemlich bedeutendes Volumen einnahmen. Beim Erhitzen sublimieren sie zu gewöhnlichem Kalomel, wobei das Volumen auf $^1/_6$ abnimmt. D. ist ca. 4,5—5. Es scheint mit dem von LUNGE beschriebenen, auf trockenem Wege gewonnenen japanischen Präparat identisch zu sein. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 399—400. 9/11. [6/9.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

A. H. W. Aten, *Über Phasengleichgewichte im System: Wismut und Schwefel.*

PÉLABON hat bereits eine Unters. über dieses System angestellt, aber die Ergebnisse nach Ansicht des Vfs. nicht richtig gedeutet (Journal de Chimie Physique **2**. 320; C. **1904**. II. 822). Vf. hat die Schmelzlinie von Bi + S noch einmal durch Aufnahme von Abkühlungskurven bestimmt, indem er die Mischungen in Glasröhren schmolz und Anfangs- und Enderstarrungspunkt feststellte. Jede Mischung wurde darauf analysiert. Nach den Werten wurde die Erstarrungskurve gezeichnet, welche mit der von PÉLABON bis zu 50 Atomprozenten S annähernd übereinstimmt, dann aber etwas stärker ansteigt. Es ist also keine Andeutung für einen F. der Verb. BiS oder einen Übergangspunkt in die Verb. Bi_2S_3 vorhanden. Ebenso fehlt eine Andeutung für einen eutektischen Punkt von der Zus. annähernd BiS. Nach des Vfs. Resultaten ist die Kurve von 0,1—52,4 Atomprozenten S die Schmelzkurve ein und desselben Sulfids vermutlich Bi_2S_3. Dieses Resultat ist auch nach mkr. Unterss. der Schliffflächen zu schliefsen; vgl. die Abbildungen im Original. Man erkennt deutlich die Kristalle des Sulfits auf dunklerem Grunde des Eutektikums. Dafs nur ein Sulfit bis 52,4 Atomprozenten vorhanden ist, ergibt sich aus den wachsenden Massen auf den Schliffen. Über 52,4 konnten die Verss. nicht fortgesetzt werden, weil dann die Mischungen sieden, und Glasgefäfse schon erweichen. Es kommt darauf hinaus, dafs die Siedekurve die Schmelzkurve schneidet, wodurch ein Teil beider Kurven fortfällt. Es werden nun an Figuren nach ROOZEBOOM (Heterogene Gleichgewichte II., S. 333 ff.) die Möglichkeiten der vorliegenden Gleichgewichte besprochen unter Berücksichtigung, dafs der F. der wahrscheinlich vorhandenen Verb. Bi_2S_3 zwischen F. von Bi u. S liegt, und dafs der Kp. der Verb. höher als der der Komponenten fällt. Vf. benutzt weiter die eine Figur, um das Verhalten einzelner Mischungen beim Erhitzen abzuleiten. Danach mufs offenbar das in Lsg. vorhandene Bi_2S_3 teilweise dissociiert sein, weil die Fl. einen Dampf, der ausschliefslich aus S bestand, gab und nicht solchen, welcher zwischen Bi_2S_3 und Bi lag. Wegen des grofsen Unterschiedes zwischen den FF. des S u. Bi und Bi_2S_3 braucht die Dissociation nur gering zu sein und der Dampf doch fast nur S enthalten. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 386—98. 9/11. [6/9.] 1905. Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Wolf Johannes Müller, *Zur Theorie der Passivität der Metalle.* RUER (Z. f. Elektrochemie **11**. 661; C. **1905**. II. 1414), sowie auch KRÜGER (in einem Referat) sind der Ansicht, dafs die Passivitätstheorie des Vfs. (Z. f. physik. Ch. **48**. 577; C. **1904**. II. 501) nur eine Fortentwicklung der von KRÜGER und FINKELSTEIN (Z. f. physik. Ch. **39**. 91; C. **1902**. II. 1331) gegebenen Anschauungen ist. Dies ist nicht richtig, denn nach der Theorie des Vfs. können sich die edle u. unedle Modifikation des Metalles als verschiedene feste Phasen nie im Gleichgewicht nebeneinander befinden. Ferner kann die Umwandlungsgeschwindigkeit eine beliebige sein, während KRÜGER und FINKELSTEIN die grofse Geschwindigkeit der Aktivierung und Passivierung nicht erklären können. (Z. f. Elektrochemie **11**. 823—24. 17/11. [27/10.] 1905. Mühlhausen i. E.) SACKUR.

A. Bock, *Die Entmischung der Legierungen und deren Ursache.* Die homogene Schmelzmasse einer Metallegierung wird beim Erkalten inhomogen. Gieſst man z. B. eine Legierung aus 900 Teilen Ag und 100 Teilen Cu in 25—30 kg-Barren, so findet man bei Querschnittproben nach dem Erkalten in der Nähe des Bodens 882 % Ag, an der Oberfläche 902 %, an beiden Seiten 895 % Ag, den Höchstgehalt aber, 906 % Ag, findet man in $^2/_3$ der Höhe über dem Boden. Ein Zain, der inmitten einer 2 Mark-Schmelze von etwa 250 kg gegossen worden ist, nach berechnetem Einsatz und der Tiegelprobe 899,5 fein war, eine Länge von 400 mm u. einen rechteckigen Querschnitt 45 × 9 mm hatte, zeigte sich in der halben Länge

an seinen schmalen Aufsenseiten 897 % ig, an den breiten Seiten 898 % ig u. hatte den Höchstgehalt Ag mit 903 % im Centrum. Ähnliches beobachtet man auch bei Silber-Goldlegierungen, so dafs ein Goldbarren, der bis über 200 Teile Ag führt, durchgebrochen deutlich erkennen läfst, wie die Goldfarbe von aufsen nach innen allmählich heller und das Ag nach oben gedrängt wird. Die Ursache dieser Erscheinung sieht Vf. darin, dafs die Spannkraft zwischen dem Eisen der Gieſsform und dem Golde gröfser als die zwischen Fe und Ag ist, und dafs dadurch das Ag vom Boden weggedrängt wird, und nimmt auch Ähnliches für die Ag-Cu-Legierung an. Eine Analogie zu den vorliegenden Erscheinungen sieht Vf. im PATTISONschen Entsilberungsprozefs, in dem die Entmischung einer binären Metallegierung durch ein drittes Metall nutzbringende Anwendung findet.

Als Vf. an Stelle der Eisenform eine Form aus Knochenasche zum Gufs der Ag-Legierungen verwendete, fanden sich, gerade umgekehrt wie vorher, die Aufsenseiten, insbesondere der Boden, reicher an Ag, der Kern dagegen am ärmsten. (Chem.-Ztg. **29**. 1199—1201. 18/11. 1905. Hamburg.) LEIMBACH.

Otto Sackur, P. Manz u. **A. Siemens**, *Zur Kenntnis der Kupfer-Zinklegierungen.* (Arbb. Kais. Ges.-A. **23**. 261—313. — C. **1905**. II. 209.) SACKUR.

Organische Chemie.

Paul Lebeau, *Über einige physikalische Eigenschaften des Propans.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1137—39. 20/11. 1905. — C. **1905**. II. 112.) DÜSTERBEHN.

P. Carré, *Über die molekulare Leitfähigkeit der Phosphorsäureester.* Die Bestst. wurden nach dem Verf. von KOHLRAUSCH bei 25° ausgeführt. Für $v = 8$ wurden folgende Werte für μ gefunden. *Phosphorsäure*: 96, *Äthylphosphorsäure*, $O:P(OH)_2 \cdot OC_2H_5$: 156, *Isobutylphosphorsäure*, $O:P(OH)_2 \cdot OC_4H_9$: 152, *Glykophosphorsäure*, $O:P(OH)_2 \cdot OCH_2 \cdot CH_2OH$: 193, *Glycerophosphorsäure*, $O:P(OH)_2 \cdot OCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$: 190, *Erythranphosphorsäure*, $O:P(OH)_2 \cdot \overline{CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHOH}$: 212, *Mannidphosphorsäure*, $O:P(OH)_2 \cdot C_6H_9O_5$: 208. Weitere Bestst. wurden ausgeführt für $v = 16, 32, 64, 128, 256$ und 512. Die erhaltenen Resultate lassen erkennen, dafs für ein und dieselbe Verdünnung die molekulare Leitfähigkeit der Phosphorsäuremonoester bedeutend gröfser ist, als die der Phosphorsäure. Diese Leitfähigkeit hängt ab von der Anzahl der C-Atome des Radikals und von der Funktion des letzteren. Bei gleicher Funktion ist die Leitfähigkeit um so geringer, je gröfser das Radikal ist. Die Leitfähigkeit der *Phosphorsäurediester* liefs sich wegen der geringen Beständigkeit derselben in wss. Lsg. nicht direkt bestimmen. Sie ist aber jedenfalls gröfser, als die der Monoester, denn für eine zu 35 % in den Diester übergegangene Erythranphosphorsäure wurde, $v = 8$, μ zu 232 gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 764—66. [13/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

W. Herz u. **Martin Lewy**, *Verhalten einiger organischer Säuren bei der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln.* HERZ u. FISCHER hatten gezeigt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1138; C. **1905**. I. 1123), dafs *Essigsäure*, *Chloressigsäure*, *Pikrinsäure* in *Bzl.*, *Toluol* und *Xylol* Doppelmolekeln bilden; bei hohen Konzentrationen waren sogar Andeutungen von stärkerer Polymerisation beobachtet worden. Zur weiteren Unters. dieser Frage verteilen die Vff. *Essigsäure*, *Chloressigsäure* und *Pikrinsäure* zwischen W. einerseits und $CHCl_3$, $CHBr_3$, CS_2, CCl_4 andererseits bei 25°. Unter Berücksichtigung des Verteilungssatzes ergab sich in den verd. Lsgg.

die Existenz von Doppelmolekeln, in konzentrierteren dagegen stärkere Polymerisation. In den stärksten Lagg. scheinen 4- und 5fache Molekeln vorzuliegen. Bei der Verteilung der *Pikrinsäure* ist auf die elektrolytische Dissociation im W. Rücksicht zu nehmen; wegen ihrer geringen Löslichkeit konnten nur mäfsig konz. Lagg. untersucht werden. (Z. f. Elektrochemie **11**. 818—20. 17/11. [30/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. Univ.) SACKUR.

Amé Pictet und **A. Bon**, *Über das Essigarsenigsäureanhydrid.* (Vgl. PICTET und GELEZNOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2219; C. **1903**. II. 420.) Durch allmähliches Eintragen von fein pulverisiertem As_2O_3 in h. Essigsäureanhydrid, solange ersteres noch gel. wird, und Fraktionieren der Reaktionsmasse im Vakuum erhält man neben überschüssigem Essigsäureanhydrid das *Essigarsenigsäureanhydrid* oder *Arsenacetat*, $As(CH_3COO)_3$, weifse Nadeln aus Bzl. oder CCl_4, F. 82° ohne Zers., Kp_{21}. 165—170°, zers. sich bei der Dest. unter n. Druck, ll. in Chlf. und Essigester, wl. in k. Bzl. und CCl_4, fast unl. in PAe. und CS_2, zerfällt an feuchter Luft sehr rasch in Essigsäure und As_2O_3. Die Alkohole zers. die Verb. bereits in der Kälte im Sinne der beiden Gleichungen:

$$\text{I. } (CH_3COO)_3As + 3ROH = (RO)_3As + 3CH_3COOH,$$
$$\text{II. } 2(CH_3COO)_3As + 6ROH = As_2O_3 + 3H_2O + 6CH_3COOR.$$

Glycerin und Phenol, letzteres bei 140°, reagieren nur nach der Gleichung I. Das *Glycerylarsenit* (JACKSON, Chem. News **49**. 258) bildet eine farblose Fl., Kp_{30}. 150°, die beim Abkühlen zu einer glasigen M. erstarrt, das *Phenylarsenit*, $(C_6H_5O)_3As$ (FROMM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 621), eine dickliche Fl. vom Kp_{25}. 279°. Beim Schmelzen mit Benzoesäure setzt sich das Essigarsenigsäureanhydrid in Essigsäure und *Benzoarsenigsäureanhydrid* oder *Arsenbenzoat*, $(C_6H_5COO)_3As$, weifse Kristallmasse, F. 155°, ll. in Chlf., weniger in Bzl. und Essigester, swl. in CS_2, CCl_4 und PAe., um. An feuchter Luft zers. sich das Benzoarsenigsäureanhydrid sehr rasch in Benzoesäure und As_2O_3. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1139—43. 20/11. 1905. Genf. Lab. f. pharm. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Robert Cohn, *Über die Hydrolyse des palmitinsauren Natriums.* Vf. zeigt, dafs es möglich ist, den Gehalt an freier Natronlauge bei Ggw. von *Seife* in rein wss. Lsg. ohne jeden Zusatz von A. durch Titration mit wss. S. zu bestimmen. Seine Verss. bieten neben dem praktischen Interesse ein Demonstrationsbeispiel zur Veranschaulichung einer trotz Eintretens von Hydrolyse scharf zu Ende zu führenden Titration. Reine *Palmitinsäure* wurde in einem gemessenen Überschufs von wss., $^1/_2$-n. NaOH in der Wärme gel., worauf mit $^1/_2$-n. HCl der Überschufs der Lauge in der Hitze unter Anwendung von Phenolphtaleïn zurücktitriert wurde. Der Neutralisationspunkt ist gerade dann erreicht, wenn die tiefrote Farbe der Fl. bei kräftigem Durchschütteln einer blafsrosa (fast weifsen) Färbung Platz gemacht hat. Dieser Punkt, bei welchem überdies Schaumbildung besonders scharf aufzutreten beginnt, läfst sich scharf treffen. Der Gehalt an freier Lauge läfst sich bis auf 0,5% der Theorie ermitteln. — Fährt man nach der Neutralisation der freien Lauge mit dem Zusatz von $^1/_2$-n. HCl in der Hitze fort, so bleibt trotz des vermehrten Säurezusatzes die infolge der Seifenhydrolyse eingetretene schwache Rotfärbung der Fl. eine Zeitlang ungeschwächt bestehen, bis sie plötzlich bei gleichzeitiger Abscheidung von Palmitinsäure gänzlich verschwindet. Dieser Punkt hat aber keinerlei analytische Bedeutung, da er von der Konzentration der Lsg., sowie von der Temperatur abhängig ist. Man kann indessen die Umsetzung des palmitinsauren Natriums mit HCl titrimetrisch verfolgen, wenn man Methylorange als Indikator verwendet; die Rötung des Methylorange tritt ein, wenn die gesamte Palmitinsäure in

unl. Form abgeschieden ist, und durch weiteren HCl-Zusatz freie H-Ionen in der Lsg. aufzutreten beginnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3781—84. 25/11. [31/10.] 1905. Berlin. Chem. Inst. Dr. LEBBIN.) PRAGER.

E. E. Blaise und **A. Courtot**, *Molekulare Umlagerungen und Wanderung der Carboxylgruppe bei der Abspaltung von Wasser aus gewissen Oxysäuren.* Läßt man unter geeigneten Bedingungen P_2O_5 auf die *Dimethylhydrakrylsäureester* einwirken, so erhält man in guter Ausbeute die Ester der *β,γ-ungesättigten Säuren.* Dargestellt wurden auf diese Weise die *Dimethylvinylessigsäure*, *Dimethylpropenylessigsäure*, Kp_{24}. 119°, *Dimethylisopropenylessigsäure*, Kp_{25}. 117°, u. *Dimethylphenylvinylessigsäure*, Kp_{10}. 170°. — Unter den Dimethylhydrakrylsäureestern sind in dieser Hinsicht besonders interessant diejenigen, welche am γ-Kohlenstoff keinen H besitzen, und diejenigen, deren Alkoholgruppe eine primäre ist, deren Kette also mit dem β-Kohlenstoff aufhört. So geht der *Oxypivalinsäureäthylester* bei der Einw. von P_2O_5 in ein Gemisch von *Tiglin-* und *Angelikasäureäthylester* über, in dem ersterer vorherrscht. Diese Rk. ist von einer Umlagerung in folgendem Sinne begleitet:

$$CH_2OH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH \longrightarrow CH_3\cdot CHOH\cdot CH(CH_3)\cdot COOH \longrightarrow CH_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot COOH.$$

α,α-Dimethyl-β-phenylhydrakrylsäureäthylester liefert bei der Einw. von P_2O_5 einen ungesättigten Ester vom Kp_{13}. 132°, der durch Verseifung in *Dimethylatropasäure*, $(CH_3)_2C:C(C_6H_5)\cdot COOH$, F. 151°, übergeht, eine Rk., die nur durch eine Umlagerung in folgendem Sinne erklärt werden kann:

$$C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH \longrightarrow COOH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2OH \longrightarrow COOH\cdot C(C_6H_5):C(CH_3)_2.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 724—25. [6/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

Georges Darzens, *Allgemeine Methode zur Synthese der α,β-substituierten Glycidester und Ketone.* Ersetzt man in dem vom Vf. kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 1214; C. **1905**. I. 346) zur Darst. substituierter Glycidsäuren ausgearbeiteten Verf. den Chloressigester durch α-Chlorpropionsäureester, so erhält man α,β-trisubstituierte Glycidsäureester von der Formel $RR'\overline{C\cdot O\cdot C(CH_3)}\cdot COOC_2H_5$, die bei der Verseifung sehr leicht unter CO_2-Verlust und Wanderung des H-Atoms in die Ketone $RR'CH\cdot CO\cdot CH_3$ übergehen. Diese Glycidester stellen farblose Fll. von schwachem Geruch dar, fixieren Halogenwasserstoff und NH_3 und liefern bei der Einw. von Essigsäureanhydrid die Diacetylderivate der korrespondierenden Glycerinsäuren. Dargestellt wurden folgende Glycidester und Ketone. Aus Aceton: *Trimethylglycidsäureäthylester*, Kp_{20}. 80—82°, aus Methyläthylketon: *Methyl-β,β-methyläthylglycidsäureäthylester*, Kp_{22}. 90—93°, aus Methyl-n.-propylketon: *Methyl-β,β-methylpropylglycidsäureäthylester*, Kp_{16}. 100—102°, aus Methyl-n.-hexylketon: *Methyl-β,β-methylhexylglycidsäureäthylester*, Kp_{26}. 152°, und *Methyl-n.-hexylaceton*, Kp_{26}. 100 bis 103° (*Semicarbazon*, F. 86—87°), aus Methyl-n.-heptylketon: *Methyl-β,β-methylheptylglycidsäureäthylester*, Kp_{16}. 148—150°, und *Methyl-n.-heptylaceton*, Kp_{15}. 101 bis 103° (*Semicarbazon*, F. 168—169°), aus Methyl-n.-nonylketon: *Methyl-β,β-methylnonylglycidsäureäthylester*, Kp_{15}. 174—175°, u. *Methyl-n.-nonylaceton*, Kp_{15}. 132—135° (*Semicarbazon*, F. 78—79°), aus Acetophenon: *Methyl-β,β-methylphenylglycidsäureäthylester*, Kp_{22}. 151—154°, und *Methylphenylaceton*, Kp_{20}. 102—104° (*Semicarbazon*, F. 172—173°), aus p-Methylacetophenon: *Methyl-β,β-methylkresylglycidsäureäthylester*, Kp_{19}. 160—162°, u. *Methylkresylaceton*, Kp_{22}. 116—118° (*Semicarbazon*, F. 184—185°). (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 766—68. [13/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

R. Stollé, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Kondensation von Acetessigester mit Phenylmethylpyrazolon und die Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazin und Hydrazin auf Dehydracetsäure.* Die vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3023; C. **1905**. II. 1324) dem bei 145° schm. Prod. aus Acetessigester + Methylphenylpyrazolon zugesprochene Laktonformel hat G. KOHN bereits in seinem Buche: „Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate" — allerdings ohne jede Erörterung — als wahrscheinlich angeführt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3856. 25/11. [15/11.] 1905. Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

Leo Grunmach, *Versuche über die Diffusion von Kohlensäure durch Kautschuk.* Es war vorgeschlagen worden, Zimmerluft dadurch von CO_2 und schädlichen Gasen zu befreien, daſs man in die Wände Kautschukplatten einläſst, durch die O_2 und N_2 kaum, CO_2, NH_3, H_2S etc. leicht hindurchdiffundieren. Das Verf. ist praktisch aussichtslos, bot aber den Anlaſs, die Diffusionskoeffizienten von CO_2 durch dickere Platten von Kautschuk numerisch festzustellen. Die Diffusionsgeschwindigkeit der CO_2 durch Kautschuk nimmt mit der Zunahme der Differenz der Partialdrucke zu, aber nicht der Differenz proportional, wie bisher angenommen. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit der Dicke ab, aber nicht derselben umgekehrt proportional; ferner ist die Diffusionsgeschwindigkeit in hohem Maſse von der relativen Gröſse der absoluten Gasdrucke abhängig. Die Messungen leiden an dem Übelstand, daſs das Material nicht sehr gut definiert ist. (Physikalische Ztschr. **6**. 795 bis 800. 9/11. [28/9.*] 1905. Berlin-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

Ch. Dhéré, *Ultraviolette Absorptionsspektren der Purine.* Die Beststt. wurden nach dem photographischen Verf. ausgeführt. Als Lichtquelle dienten die Funken einer Induktionsmaschine, welche zwischen Eisen und EDERscher Legierung übersprangen. Untersucht wurden das *Sarcin*, *Xanthin* und die *Harnsäure*. Vergleicht man die Absorptionsspektren dieser 3 Purine, so sieht man, daſs die Absorptionsbänder — mit Ausnahme des zweiten Bandes der Harnsäure — sich in dem Maſse nach der am wenigsten brechbaren Seite bewegen, als der O-Gehalt des Mol. zunimmt. Hebt man die äuſsersten Linien des Spektrums im Augenblick des Verschwindens der Transparenzbänder heraus, so gelangt man zu folgenden Werten:

	Sarcin	*Xanthin*	*Harnsäure*
Wellenlänge λ	274,8	287,2	306,0
Schwingungszahl N	363,9	348,1	326,8

Ebenso wie in ihrer chemischen Konstitution bilden diese 3 Purine auch in bezug auf ihre Spektraleigenschaften eine Reihe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 719—21. [6/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

F. Kehrmann, *Über farbige und farblose Diimine.* Die Veröffentlichung von PRINGSHEIM (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3354; C. **1905**. II. 1584) veranlaſst Vf. zu der Bemerkung, daſs die blauen und grünen *Oxydationsprodukte des p-Phenylen- und Dibrom-p-phenylendiamins* (JACKSON, CALHANE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2496; Amer. Chem. J. **31**. 209; C. **1902**. II. 445; **1904**. I. 1073) zweifellos chinhydronartige Additionsprodd. der nur schwach gefärbten Diiminsalze an die freien Diamine, bezw. deren Salze darstellen. So oxydiert sich auch das *Phenyldihydrophenazin* in saurer Lsg. an der Luft zu einem intensiv grünen Chinhydronsalz, das von sd. W. in farbloses Phenyldihydrophenazin und gelbes Phenazoniumsalz gespalten wird (vgl. HINSBERG, GARFUNCKEL, LIEBIGs Ann. **292**. 260; C. **96**. II. 919; KEHRMANN, LIEBIGs Ann. **322**. 71; C. **1902**. II. 219). Im Gegensatz zu WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2246; C. **1905**. II. 233) ist Vf. der An-

sicht, daſs es nicht gelingen wird, zwei isomere Reihen von Chinondiiminsalzen, mit gewöhnlicher, bezw. mit Carboniumdoppelbindung, darzustellen; er glaubt vielmehr, daſs sich die tief gefärbten Oxydationsprodd. ebenfalls als *Chinhydrone* entpuppen werden, wie dies auch für das rote HCl-Einwirkungsprod. des *Chinonbismethylimids* zutreffen dürfte, u. zwar in ähnlicher Weise wie für das grüne Bromhydrat, für welches von JACKSON u. CALHANE die Formel $C_6H_2Br_2(NH_2)(NH_2Br) + C_6H_2Br_2(:NH)(:NH_2Br)$ sichergestellt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3777—78. 25/11. [1/11.] 1905. Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

F. Kehrmann und **Robert Kaiser**, *Über ein neues Dinitrodiphenylamin.* Für die Synthese einiger Azoniumfarbstoffe (i-Rosinduline) vom Typus des 4-Amino-*N*-phenylphenonaphtazoniumchlorids bedurften die Vff. des 2,6-Diaminodiphenylamins, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. — Ihr Ausgangsmaterial bildete das *o-Nitrojodbenzol*, das ihnen bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure nach KÖRNER neben viel 2,4-Dinitrojodbenzol auch kleine Mengen *2,6-Dinitrojodbenzol*, $C_6H_2J(NO_2)_2$, lieferte. — Beim Behandeln mit Anilin ging letzteres dann in *2,6-Dinitrodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, über. Rote Säulen; F. 106°; zl. in E., sd. A.; unl. in k. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3778—79. 25/11. [12/10.] 1905. Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

P. Juillard, *Über einige Nitrodiphenylamine.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 994; C. **1905**. II. 1174.) Vf. hat einige Darstellungsverff. von Nitrodiphenylaminen abgeändert und durch direkte Nitrierung von Nitrosodiphenylamin und Di- u. Trinitrodiphenylaminen teils bereits bekannte, teils noch nicht bekannte Nitrodiphenylamine und Nitrosonitrodiphenylamine dargestellt. Als Nitrierungsmittel wurde in den meisten Fällen eine 20 %ig. (Vol.-%) Lsg. von HNO_3 von 40° Bé. in Eg. benutzt. — *Nitroso-o-nitrodiphenylamin*, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$, bildet sich neben dem p-Isomeren durch direktes Nitrieren von Nitrosodiphenylamin in Eg.-Lsg. Man trägt in eine stark gekühlte Lsg. von 150 g Nitrosodiphenylamin in 1500 g Eg. allmählich ein Gemisch von 75 g HNO_3 von 40° Bé. und 100 g Eg. ein, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 15°, filtriert die sich abscheidenden weiſsen, prismatischen Nadeln der p-Verb. ab, verdünnt die Mutterlauge mit 600 ccm W. und kristallisiert das ausfallende Gemisch der beiden Isomeren nacheinander aus A. und Holzgeist um, wobei die leichteren Nadeln der p-Verb. durch Dekantieren von den schweren Tafeln der o-Verb. getrennt werden. Das Nitroso-o-nitrodiphenylamin — Ausbeute 15—20 % — kristallisiert aus Holzgeist in Tafeln vom F. 99,5—101,1°, es ist bei 19° l. in Eg. zu 4,43 %, in Aceton zu 35,96 %, in Toluol zu 9,29 %, in 95 %ig. A. zu 1,25 %, in 99 %ig. Holzgeist zu 2,23 %.

o-Nitrodiphenylamin, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch 15—20 Minuten langes Kochen von Nitroso-o-nitrodiphenylamin mit der 10fachen Menge 3 %ig. alkoh. H_2SO_4, rote Blättchen, F. 75°, verbindet sich nicht mit Toluol und Xylol.

Nitroso-p-nitrodiphenylamin, $(NO_2)^4C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$, F. 132°. Die Darst. läſst sich noch weiter vereinfachen, wenn man 10 g Diphenylamin in 100 g Eg. löst u. zur Lsg. unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 10° nacheinander 8,2 g einer 50 %ig. $NaNO_2$-Lsg., 3 g H_2SO_4 u. 18,6 ccm der eingangs genannten 20 %ig. HNO_3-Lsg. hinzugibt.

Nitroso-o,o-dinitrodiphenylamin, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4(NO_2)^6$, bildet sich neben dem Nitroso-o,p-dinitrodiphenylamin durch Eintragen von 6,83 ccm der 20 %ig. HNO_3-Lsg. in eine unter 10° abgekühlte Lsg. von 5,2 g Nitroso-o-nitrodiphenylamin in 100 g Eg., lieſs sich indessen nicht in reiner Form gewinnen, weil es sich mit A. in o,o-Dinitrodiphenylamin, mit Eg. in o,o,p-Trinitrodiphenylamin zers.

Nitroso-o,p-dinitrodiphenylamin, $(NO_2)^4C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4(NO_2)^6$, durch Versetzen einer Lsg. von 21 g Nitroso-o-nitrodiphenylamin in 500 g Eg., Temperatur 27°, auf

einmal mit 30 ccm HNO_3 in 20 % ig. Eg.-Lsg., schwach rosafarbene Blättchen, F. 160—162° unter Zers., l. bei 19° in Aceton zu 2,09 %, in Eg. zu 0,366 %, in Toluol zu 0,241 %, in 95 % ig. A. zu 0,064 %, in Holzgeist zu 0,012 %, wird durch sd. A. in o,p-Dinitrodiphenylamin vom F. 217—219° verwandelt. Die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von W. o,o,p-Trinitrodiphenylamin vom F. 183—184° ab.

Nitroso-p,p-dinitrodiphenylamin, $(NO_2)^4C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4(NO_2)^{10}$, durch Nitrieren von Nitroso-p-nitroorange-4. Man rührt p-Nitroaminoazobenzolsulfosäure mit Eiswasser zu einer Paste an, setzt $NaNO_2$ hinzu, trocknet das gebildete Nitrosamin, trägt es in die 15fache Menge k., wss., 33 % ig. HNO_3 ein, gießt nach 24 Stunden auf Eis u. zieht die M. mit w. Toluol aus. Als Nebenprodd. entstehen in geringer Menge Nadeln des p,p-Dinitrodiphenylamins, welche durch Dekantieren entfernt werden können. Schwere, schwach orangegelbe, prismatische Kristalle, F. 150° unter Zers., swl. in A., Toluol und Eg., geht unter dem Einfluß von sd. A. in p,p-Dinitrodiphenylamin vom F. 214° über.

o,o-Dinitrodiphenylamin, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)^2$, bildet sich neben o,p-Dinitrodiphenylamin vom F. 217—219°, wenn man eine Lsg. von 20 g Nitroso-o-nitrodiphenylamin, F. 99—100°, in 120 g 80 % ig. Essigsäure auf dem Wasserbade mäßig erhitzt, wobei das o,p-Dinitrodiphenylamin vom F. 217—219° in roten Nadeln auskristallisiert, während das o,o-Dinitrodiphenylamin sich beim Erkalten des Filtrats in goldgelben Blättchen vom F. 166—167° abscheidet. Eine zweite Darstellungsweise dieser beiden Dinitrodiphenylamine besteht darin, das oben erwähnte Gemisch von Nitroso-o,o- und -o,p-dinitrodiphenylamin mit der 10fachen Menge A. oder Holzgeist 2 Stunden zu kochen u. die beiden Dinitrodiphenylamine durch fraktionierte Kristallisation aus Bzl., A. oder Eg. zu trennen. Das o,o-Dinitrodiphenylamin, F. 166—167°, ist von allen hier beschriebenen Dinitrodiphenylaminen das am leichtesten l.; nur in k. Aceton ist es wl., und zwar zu 3,89 %. Es verbindet sich nicht mit Toluol oder Xylol und geht unter dem Einfluß der 20 % ig. HNO_3 in o,o,p-Trinitrodiphenylamin-2,4,8 vom F. 183—184° über.

p,p-Dinitrodiphenylamin, $(NO_2)^4C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)^{10}$, durch Denitrosierung des Nitroso-p,p-dinitrodiphenylamins mittels sd. A. oder durch Erschöpfen der schwach nitrierten Indischgelbmarken des Handels mit Toluol bei 90—100°, citronengelbe Prismen aus Anilin oder A., F. 214°, l. in Toluol von 25° zu 0,0384 %, in Aceton von 22° zu 5,66 %, verbindet sich mit Xylol u. Toluol, orangegelbe Nadeln von der Zus. $2C_{12}H_9O_4N_3 + C_8H_{10}$, bezw. $3C_{12}H_9O_4N_3 + C_7H_8$, die ihren KW-stoff bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, aber stets unvollständig, völlig erst bei 100 bis 125° verlieren.

o,p-Dinitrodiphenylamin, $(NO_2)^2C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)^{10}$, rein durch Kochen der alkoh. Lsg. des Nitroso-o,p-dinitrodiphenylamins, im Gemisch mit p,p-Dinitrodiphenylamin durch Denitrosierung des Nitrosamingemisches, welches man durch Nitrierung von Orange-4-nitrosamin oder Nitrosodiphenylamin in Eg.-Lsg. in der Kälte erhält, mittels A. und HCl oder sd. 3 % ig. alkoh. H_2SO_4, ferner durch Nitrierung von p-Nitrodiphenylamin mit der 20 % ig. HNO_3-Lsg., oder endlich durch Erhitzen einer Lsg. von 5 g Nitroso-p-nitrodiphenylamin in 50 g Eg. auf dem Wasserbade. Rote Nadeln, F. 217—219°, l. bei 26° in Toluol zu 2,016 %, bei 22° in Aceton zu 0,382 %, kristallisiert aus Toluol mit einer gewissen Menge Kristalltoluol, welches erst bei 110° völlig entweicht. Wird durch 20 % ig. HNO_3-Lsg. zum größten Teil in Trinitrodiphenylamin-2,4,8 vom F. 184° verwandelt.

o,p-Dinitrodiphenylamin, $(NO_2)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 156—157°, l. in 9 Tln. sd. Toluol, bei 21° in Toluol zu 1,918 %, bei 22° in Aceton zu 4,01 %, wird durch 20 % ig. HNO_3-Lsg. in der Kälte in ein Gemisch der beiden Trinitrodiphenylamine-2,4,8 und -2,4,10 verwandelt.

o,p,p-Trinitrodiphenylamin, $(NO_2)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)^{10}$, durch Nitrieren des

Dinitrodiphenylamins-4,10 und -2,4, sowie des 4,8- und 4,2-Dinitroorange-4 mittels 20 %ig. HNO_3-Lsg. in der Kälte; bei Anwendung des Dinitrodiphenylamins-4,10 ist die Ausbeute quantitativ. Citronengelbe Nadeln aus Toluol, A. oder Eg., bezw. große, dunkelgelbe Kristalle beim langsamen Verdunsten der Toluol- oder Acetonlsg., F. 188—189°, l. in Eg. bei 21,1° zu 0,42 %, in Aceton bei 17° zu 3,01 %, in Toluol bei 21° zu 0,338 %, verbindet sich nicht mit Toluol. Bei Anwendung von Dinitrodiphenylamin-2,4 als Ausgangsmaterial erhält man gleichzeitig Trinitrodiphenylamin-2,4,8.

p,o,o-Trinitrodiphenylamin, $(NO_2)_3^{2,4}C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)^6$, bildet sich bei 5stdg. Erhitzen von 2,5 g Bromdinitrobenzol-1,2,4 mit 1,4 g o-Nitranilin und 8 g A. im Rohr auf 175°, durch Nitrieren von 5 g o,p-Dinitrodiphenylamin-2,4, F. 157°, mittels 35 g 20 %ig. HNO_3-Lsg. in der Kälte neben Trinitrodiphenylamin-2,4,10, ebenso durch Nitrieren von o,p-Dinitrodiphenylamin-4,8, F. 217—219°, o,o-Dinitrodiphenylamin-2,8, F. 166°, und o,o-Dinitroorange-4. Gelbe Prismen aus Eg., F. 183—184°, l. in k. Aceton zu 1,45 %, in Eg. von 20° zu 0,275 %, in Toluol von 20° zu 0,337 %, verbindet sich nicht mit Toluol, ist beständig gegen längere Einw. von h. 20 %ig. HNO_3-Lsg.

o,o,p,p-Tetranitrodiphenylamin (s. *Tetranitrodiphenylamin*), $(NO_2)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2^{8,10}$, durch Nitrieren eines der 4 Dinitrodiphenylamine-2,8, -4,8, -4,10 und -2,4 mit 20 %ig. HNO_3-Lsg. unter Zusatz von etwa 10 % Nitrosodiphenylamin, noch besser des entsprechenden Nitrosodinitrodiphenylamins; bei Abwesenheit des Nitrosamins entsteht nur ein Trinitroderivat. Reines Tetranitrodiphenylamin vom F. 199° erhält man übrigens nur aus Dinitrodiphenylamin-4,10 u. Trinitrodiphenylamin-4,2,10. Swl. in k. A., Eg. und Toluol, l. in Aceton von 17° zu 2,26 %.

Pikryl-o-nitranilin, $(NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)^8$, durch 8stündiges Erhitzen von 2,50 g Pikrylchlorid mit 1,40 g o-Nitranilin und 15 ccm A. im Rohr auf 180°, oder durch Nitrieren von Pikrylanilin mittels 20 %ig. HNO_3-Lsg., im letzteren Falle neben Pikryl-p-nitranilin; prismatische, goldgelbe Nadeln, F. 234°, wl. in k. A., Toluol und Eg., l. in Toluol von 20° zu 0,165 %, in Eg. von 20° zu 0,13 %, l. in h. 3 %ig. Sodalsg. mit orangeroter Farbe.

Pikryl-p-nitranilin, $(NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)^{10}$, durch Nitrieren von Pikrylanilin (s. o.) oder 2,4,6-Trinitroorange-4, goldgelbe Blättchen oder mkr. Prismen, F. 217°, wl. in k. A., l. in Toluol von 20° zu 0,298 %, in Eg. von 20° zu 0,522 %, l. in 3 %ig. h. Sodalsg. mit roter Farbe.

Pentanitrodiphenylamin, $(NO_2)_3^{2,4,6}C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2^{8,10}$, durch wochenlange Einw. von 20 %ig. HNO_3-Lsg. auf Pikrylanilin, Pikryl-p-nitranilin oder 2,4,6-Trinitroorange-4 bei gewöhnlicher Temperatur, kleine, gelbe Prismen aus sd. Toluol, F. 193—194°, wl. in k. A., Eg. und Toluol. Ist eine einbasische S., löst sich mit intensiv roter Farbe in 3 %ig. Sodalsg. und 14 %ig. wss. NH_3; beim Erkalten scheiden diese Lsgg. dunkelrote Kristalle des Na-, bezw. NH_3-Salzes ab, die in sd. W., bezw. beim Erhitzen wieder zerfallen. Das Färbevermögen des Pentanitrodiphenylamins ist sowohl in freiem Zustande, wie auch in Form seiner Salze nahezu gleich Null. — Durch Behandeln sämtlicher hier beschriebener Nitrodiphenylamine mit einem Gemisch von HNO_3 u. konz. H_2SO_4 entstand in allen Fällen das *Hexanitrodiphenylamin*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1172—90. 20/11. 1905. Lyon. Lab. d. Fabr. von LAROCHE & JUILLARD.) DÜSTERBEHN.

Ernst Eichwald, *Neuere Untersuchungen über die flüssigen Kristalle*. ROTARSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3158—63; C. **1903**. II. 946) wollte reines p-Azoxyanisol dargestellt haben, das die Erscheinung der anisotropen Schmelze nicht mehr zeigt. Daraufhin meinte TAMMANN, die doppeltbrechende Fl. sei ein Gemisch mehrerer chemischer Individuen, eine Emulsion, das p-Azoxyanisol sei namentlich durch Azo-

anisol verunreinigt und dadurch werde die Emulsion doppelbrechend. Vf. fand in einem Gemisch von Eisessig mit konz. HCl ein Mittel zur sicheren Erkennung geringster Mengen von Azokörpern und zur Scheidung des Azoanisols vom p-Azoxyanisol. Damit beweist er, daſs das p-Azoxyanisol, das ROTARSKI als rein betrachtete, aus etwa gleichen Teilen p-Azoxyanisol und p-Azoanisol besteht, und daſs reine Azoxyanisolpräparate das Auftreten der fl. Kristalle in besonders schöner Weise erkennen lassen. Damit wird TAMMANNs Erklärung hinfällig und eine Wiederholung seines Vers. hat ergeben, daſs die Schichtenbildung nur auf eine Zers. des Azoxyanisols unter B. von Azoanisol zurückzuführen ist. Gegen die Auffassung dieser Körper als fl. Kristalle spricht der weitere Umstand, daſs sich bei ihnen die Reibungswerte im Umwandlungspunkte sprungweise ändern, während bei echten Emulsionen der Übergang aus der hellen in die trübe Fl. allmählich erfolgt. Bemerkenswert ist, daſs wie bei Azoxyanisol so auch bei fünf anderen Körpern die anisotrope, fl. Modifikation leichter beweglich ist als die isotrope. Am stärksten ist die Neigung zur B. fl., isomorpher Mischkristalle beim Azoxyanisol und Azoxyphenetol. Vf. führt folgende Werte an, und zwar unter 1. für das p-Azoxyanisol, 2. das p-Anisolazoxyphenetol, 3. den p-Azoxybenzoesäureäthylester, 4. das Diacetyloxysilberchlorid, 5. die Methoxyzimtsäure. Dabei ist der Reibungskoeffizient auf den gleich 100 gesetzten des W. bei 0° bezogen. Da ist die D. der anisotropen, Di die der isotropen Phase, Ra der Reibungskoeffizient der anisotropen, Ri derjenige der isotropen Phase, U der Umwandlungspunkt.

	F.	U	Da		Di		Ra		Ri	
1.	116	135,2	1,1494	bei 134,7	1,1453	bei 135,5	166	bei 135,2	174	bei 135,6
2.	90	139	1,141	„ 136,5	1,1331	„ 139,2	111	„ 133,6	117	„ 138,8
3.	110,5	120,6	1,1596	„ 120,3	1,1514	„ 121,4	472	„ 119	357	„ 121
4.	124	138	1,1775	„ 136,1	1,1729	„ 137,5	408	„ 136,2	449	„ 137,7
5.	170	185,7	1,0933	„ 185	1,0881	„ 186,5	91	„ 185,2	159	„ 190,8

(N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 171—72. 1/11. 1905. Marburg. Ref. BRAUNS.) HAZARD.

E. Billows, *Vergleichende kristallographische Untersuchungen über einige organische Verbindungen. p-Azotoluol*, $CH_3—C_6H_4—N=N—C_6H_4—CH_3$. Aus A. + Ä., F. 143°, monoklin-prismatisch (0,5687 : 1 : 1,7105, $\beta = 89° 44'$), Tafeln. — *p-Hydrazotoluol*, $CH_3—C_6H_4—NH—NH—C_6H_4—CH_3$. Aus A. + Ä., F. 128°, monoklin-prismatische Tafeln (0,6279 : 1 : 2,0287, $\beta = 89° 49'$). Also beide Verbb. isomorph. — *Tetramethylstilben*, $(CH_3)_2—C_6H_3—CH=CH—C_6H_3—(CH_3)_2$. Aus PAe., F. 157°, monoklin (1,1913 : 1 : 0,5328, $\beta = 73° 25,5'$). — *Hexamethylstilben*, $(CH_3)_3—C_6H_2—CH=CH—C_6H_2—(CH_3)_3$. F. 161°. Monoklin-prismatisch (4,4454 : 1 : 3,855, $\beta = 67° 15'$). — *α-Dinaphtostilben*, $C_{22}H_{16}$. Aus Ä., F. 161°, monoklin-prismatisch (1,4718 : 1 : 1,283, $\beta = 49° 56'$). (Rivista di Min. e Crist. **30**. 34—48; Z. f. Kristall. **41**. 273 bis 275. 17/10. 1905. Padua. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Frédéric Reverdin und **Karl Philipp**, *Über einige Nitrohalogenderivate des Anisols.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 997; **32**. 2622; C. **96**. I. 1101; **99**. II. 905.) *o-Chlor-p-nitroanisol*, $NO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot OCH_3$, liefert beim Eintragen in HNO_3 der D. 1,52, besser aber beim Eintropfen seiner schwefelsauren Lsg. in ein auf −10° bis 0° erhaltenes Gemisch dieser S. mit konz. H_2SO_4, ein nicht kristallisierendes *o-Chlor-o',p-dinitroanisol*, $(NO_2)_2C_6H_2Cl \cdot OCH_3$. Diese in A., Aceton, Bzl. ll., in Lg. wl. Verb. läſst sich mit Sn + HCl zu einem *Diamin* reduzieren, das bei der Diazotierung in einen Farbstoff vom Charakter des Bismarckbrauns übergeht und mit *2,4-Dinitrochlorbenzol* in A. + Na-Acetat ein Derivat bildet, welches aus wasserfreiem Aceton in karminroten, aus wss. Aceton in gelbroten, in A., Chlf.,

Aceton ll., in Lg. unl. Kristallen vom F. 182—185° anschiefst. — Die Nitrierung des *o-Chlor-m'-nitroanisols* mittels HNO_3 der D. 1,52 führt bei 19—37° zu einem *o-Chlor-o',m'-* (oder *-p',m'-*?) *-dinitroanisol*, $C_7H_5O_5N_2Cl$. Nadeln oder Prismen aus Lg.; F. 79°; sll. in Eg., Ä., Bzl., Aceton, Chlf.; l. in A., Lg.; bei der Reduktion entsteht ein *o-Diamin*, wie dessen Verb. gegen Benzaldehyd u. Phenanthrenchinon zeigte. — *m-Chloranisol* gab mit HNO_3 der D. 1,52 + konz. H_2SO_4 zwischen —10° und +20° ein *Dinitroderivat*, $C_7H_5O_5N_2Cl$. Blättchen aus Lg.; F. 102—104°; ll. in A., Bzl., Aceton, Eg.; wl. in k. Lg. — Auch bei der analogen Behandlung des *m-Jodanisols* bildet sich direkt ein *Dinitroderivat*. Die so entstandene Verb. $C_7H_5O_5N_2J$ ist bräunlich gefärbt, ll. in A., Chlf., Aceton, Eg., Bzl., wl. in k. Lg.; nach dem Umkristallisieren aus Lg. schm. sie bei 102°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3774—77. 25/11. [4/11.] 1905. Mülhausen i. E. Chemie-Schule.) STELZNER.

C. Loring Jackson und **H. A. Carlton**, *Über gewisse Derivate des Tetrabrom-o-benzochinons.* (Fortsetzung von JACKSON u. PORTER, Amer. Chem. J. **31**. 89; C. **1904**. I. 801.) Das beim Stehen von Tetrabrom-o-benzochinon mit *Methylalkohol* in der Kälte primär sich bildende *rote Additionsprodukt*, das weiter in das α-Additionsprod. übergeht, konnte synthetisch aus 2 Mol. Tetrabrom-o-chinon u. 1 Mol. der α-Verb. erhalten werden. Es besitzt deshalb die Zus. $(C_6Br_4O_2)_4 \cdot CH_3OH$ und wird als *Tetrakistetrabrom-o-benzochinonmethylalkohol* bezeichnet. Durch Erwärmen mit verd. NaOH wird diese Verb. in das β-Methylalkoholadditionsprod. umgewandelt. Auf gleiche Weise kann die β-Verb. aus der α-Verb. erhalten werden, und bei Verss. mit anderen α-Verbb. zeigte sich, dafs das Erwärmen mit verd. NaOH eine allgemein anwendbare Methode zur Umwandlung der α-Verbb. in β-Verbb. darstellt, die bessere Resultate liefert, als die früher angewandte Methode (Erwärmen mit Essigsäureanhydrid).

Neue α- und β-Verbb. wurden erhalten mit Äthylalkohol, n-Propylalkohol u. i-Amylalkohol. Verss. zur Reduktion der α-Verbb. führten bei allen untersuchten Verbb. (Wasser-, Methylalkohol und Benzylalkoholadditionsprod.) zur B. derselben Verb. Es scheint demnach bei der Reduktion A. (bezw. W.) abgespalten zu werden. Die Natur des erhaltenen Reduktionsprod. $C_{18}H_4O_6Br_6$ ist noch nicht vollkommen aufgeklärt. Vff. sehen dasselbe vorläufig als *Oktobromdihydroxysemibrenzkatechinbrenzkatechinäther*, $C_6Br_4O_2 : C_6H(OH)_2O \cdot C_6Br_4OH$, an. Weitere Verss. mit den β-Verbb. bestätigten die frühere Beobachtung, dafs sie sehr beständig sind.

Experimentelles. *Rotes Additionsprodukt aus Tetrabrom-o-benzochinon u. Methylalkohol*, $(C_6Br_4O_2)_4 \cdot CH_3OH$. B. 2 Mol. des Chinons u. 1 Mol. α-Additionsprod. $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot CH_3OH$ werden in Bzl. 24 Stdn. lang stehen gelassen. F. 194—195°, bei schnellem Erhitzen. Beginnt bei langsamem Erhitzen etwas oberhalb 140° sich zu zers. (vergl. die etwas abweichenden Angaben von JACKSON u. PORTER l. c.). Verss. zur Darst. eines analogen Prod. aus Benzylalkohol verliefen negativ. — *β-Benzylalkoholadditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_7H_7OH$, wurde erhalten durch Erwärmen der α-Verb. mit verd. NaOH, F. 218—219° (vergl. JACKSON u. PORTER l. c.). — *α-Äthylalkoholadditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_2H_5OH$, entsteht, wenn 4 g Tetrabrom-o-chinon mit 10 ccm absol. A. in verkorkter Flasche 4 Wochen lang stehen gelassen werden. Sehr kleine, weifse Kristalle (aus 1 Bzl. + 2 A.), die bei 150° sich zu röten beginnen u. bei 180—185° zu einer hellroten Fl. schmelzen. Ll. in Bzl., Ä., Chlf., l. in h., fast unl. in k. A., unl. in k. Lg., Eg., W. Ist gegen konz. Mineralsäuren beständig. Kann nicht durch sd. A., wohl aber durch Erwärmen mit verd. NaOH in das *β-Äthylalkoholadditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_2H_5OH$, umgewandelt werden. Kleine, weifse, rhombische Platten (aus 1 Bzl. + 2 A.), F. 228° ohne Dunkelfärbung u. Zers., ll. in Bzl., Ä., Chlf., l. in h. A. u. Eg., wl. in der Kälte, unl. in W. Wird durch konz. Mineralsäuren auch beim Erwärmen nicht angegriffen.

— *α-n-Propylalkoholadditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_3H_7OH$. B. Analog dem α-Äthylalkoholadditionsprod. Kleine, hellgelbe Prismen (aus Bzl. + Lg.), die sich bei 150° zu röten beginnen und bei 180° zu roter Fl. schm. — *β-n-Propylalkoholadditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_3H_7OH$, kleine, weifse, sechsseitige Platten (aus Bzl. + A.), F. 176°, gleicht in seinen Eigenschaften dem β-Äthylalkoholadditionsprod. — *α-i-Amylalkoholadditionsprooukt*, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_5H_{11}OH$, hellgelbe Prismen oder Rosetten von etwas verschiedenem Kristallhabitus (aus Lg.), schm. bei 150° zu einer gelben Fl., die sich allmählich rötet u. bei ca. 190° erstarrt. Der Zersetzungspunkt scheint demnach im Gegensatz zu den anderen α-Verbb., die sich beim Schmelzen sofort röten, oberhalb des F. zu liegen. Gleicht im übrigen den anderen α-Verbb. — *β-i-Amylalkoholadditionsprodukt*, $(C_6Br_4O_2)_2 \cdot C_5H_{11}OH$, kleine, weifse Prismen (aus Bzl. + A.), F. 177°, gleicht in seinen Eigenschaften den anderen β-Verbb. — *Oktobromdihydroxysemibrenzkatechinbrenzkatechinäther*, $C_{18}H_4O_6Br_8$. B. Durch Reduktion von α-Methylalkohol, α-Benzylalkohol (vergl. JACKSON u. PORTER l. c.), α-Wasseradditionsprod. mit granuliertem Zn und 95%ig. Essigsäure. Grofse, hellbraune, eigentümlich seidenglänzende Blätter (aus Bzl.), F. 274—275°, zl. in sd. Bzl., Aceton, ll. in sd. Nitrobzl., in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln wl. in der Wärme, unl. in der Kälte. H_2SO_4 und HCl wirken auch beim Erwärmen nicht ein, NaOH wandelt es in eine purpurrote Substanz um. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurden bei verschiedenen Darstst. Prodd. erhalten, deren Färbung von weifs bis bräunlich, und deren FF. zwischen 265—270° und 280—285° schwankten. Durch Umkristallisieren der vereinigten Prodd. aus 2 Bzl. + 1 A. konnten diese zerlegt werden in ein *Diacetylderivat*, $C_{18}H_2O_6Br_6(COCH_3)_2$ (kleine, bräunliche oder gelblichweifse Prismen, F. 304—305°, l. in Chlf., CS_2, l. in h., wl. in k. Bzl. u. Aceton, unl. in A., Ä., Eg., Lg.), und ein *Triacetylderivat*, $C_{18}HO_6Br_6(COCH_3)_3$ (F. 273—275°, gleicht im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen dem Diacetylderivat und wird, wie dieses, durch konz. Mineralsäuren u. NaOH nicht angegriffen, vergl. JACKSON u. PORTER l. c.). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Reduktionsprod. wurde ein *Tribenzoylderiat*, $C_{18}HO_6Br_6(COC_6H_5)_3$, erhalten, F. 250—255°. — Beim Erwärmen des Reduktionsprod. mit rauchender oder konz. HNO_3 u. Eg. wurde ein rotes Oxydationsprod. von der Zus. $C_{18}H_2O_6Br_6$ erhalten. Dasselbe stellt ein Gemisch verschiedener Verbb. dar, die noch eingehender untersucht werden sollen. — Aus dem β-Benzylalkoholadditionsprod. wurde bei 15 Min. langem Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat das *Acetylderivat* $(C_6Br_4O_2)_2C_7H_7OCOCH_3$ erhalten. Kleine, weifse Nadeln (aus Chlf. + A.), F. 210°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., l. in h., fast unl. in k. A., Eg., Lg., unl. in W. (Vergl. dagegen JACKSON u. PORTER l. c.) (Amer. Chem. J. **34**. 422—41. Nov. [26/5.] 1905. Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)
ALEXANDER.

C. Loring Jackson u. **Latham Clarke**, *Additionsprodukte von Chinonen und tertiären Aminen*. Die Beobachtung, dafs bei Einw. von Dimethylanilin auf Tetrabrom-o-benzochinon ein stark gefärbtes, unbeständiges Prod. gebildet wird, veranlafste die Vff., die *Einwirkung von Aminen auf Chinone* eingehender zu studieren. Es wurde gefunden, dafs Dimethylanilin mit allen untersuchten Chinonen gefärbte Verbb. gibt. Alle diese Verbb. sind unbeständig, doch konnten die Prodd. aus Tetrabrom-o-benzochinon, Tetrachlor-p-benzochinon, Tetrabrom-p-benzochinon, Trichlor-p-benzochinon und Trichlortoluchinon isoliert und analysiert werden. Sie bestehen aus äquimolekularen Mengen Dimethylanilin und Chinon. Die Verb. aus Chloranil hat z. B. die Zus. $C_4Cl_4O_2C_6H_5N(CH_3)_2$. Diese intensiv indigoblau gefärbte Verb. ist so unbeständig, dafs nur bei Anwendung besonderer Vorsichtsmafsregeln bei der Schmelzpunktsbest. und Analyse befriedigende Resultate erhalten werden können. Analoge Additionsprodd. geben Monomethylanilin, p-Bromdimethylanilin,

Dibromdimethylanilin, die Dimethyltoluidine, die Dimethyl- u. Diäthylnaphtylamine, Dimethylbenzylanilin, Dimethyl-i-amylamin, α-Naphtylamin, Tetramethyldiaminotriphenylmethan, Diphenylamin u. Pyridin, doch wurden nur noch aus Dimethyl-p-toluidin analysierbare Prodd. erhalten, während bei anderen Aminen nur aus dem Auftreten intensiver Färbungen auf die B. entsprechender Additionsprodd. geschlossen werden konnte. Die B. dieser unbeständigen Additionsprodd. kommt nach Ansicht der Vff. dadurch zustande, daſs der N der Amine fünfwertig wird, da bei Anwendung von Salzen der tertiären Amine und mit Trimethylphenylammoniumbromid und -jodid keine Färbungen erhalten werden. Vff. haben eine Reihe von Verss. ausgeführt, um die Art der gegenseitigen Bindung der Moleküle zu ermitteln. Es zeigte sich, daſs nur solche Chinone, die eine doppelte Bindung im Ring u. gleichzeitig ein nicht modifiziertes O-Atom enthalten, Färbungen geben. Je nachdem die Anlagerung des Amins an ein O-Atom, eine doppelte Bindung des Chinonringes oder gleichzeitig an beide erfolgt, sind 3 Formeln möglich. Vff. halten die Formel, die sich durch Anlagerung des Amins an die doppelte Bindung ergibt, für die wahrscheinlichste. Bei den Additionsprodd. mit Dimethylanilin veranlaſst die Ggw. von Halogen eine Verstärkung der Färbung nach Blau hin. Die 2 oder mehr Atome Halogen enthaltenden Verbb. sind blau oder purpurfarbig, die mit 1 Atom Halogen und die halogenfreien sind rot. Dasselbe ist auch bei einigen anderen, aber nicht bei allen Aminen der Fall.

Experimentelles. *Additionsprodukt aus Tetrabrom-o-chinon u. Dimethylanilin*, $C_6Br_4O_2C_6H_5N(CH_3)_2$. B. Eine Lsg. von 0,5 g Tetrabrom-o-chinon in 20 ccm A. wird so schnell als möglich mit einer Lsg. von 0,5 g Dimethylanilin in 10 ccm A. gemischt. Der beim Reiben mit einem Glasstabe entstehende Nd. wird so schnell als möglich abgesaugt. Purpurfarbige Nadeln, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3—5 Minuten unter B. eines schwarzen Wachses zers., in der Kälte aber etwas länger beständig sind. — *Additionsprodukt aus Chloranil und Dimethylanilin*, $C_6Cl_4O_2C_6H_5N(CH_3)_2$, entsteht, wenn Chloranil in wenig Dimethylanilin gel. und die entstandene konz. Lsg. nach einigen Minuten mit dem vierfachen Volumen A. versetzt wird. Schlanke, an den Enden abgestumpfte Prismen von intensiv dunkelblauer Färbung und Bronzeglanz, F. 105°. An der Luft verdunstet das Dimethylanilin allmählich, u. Chloranil bleibt zurück. Auch durch Lösungsmittel wird Dimethylanilin abgespalten. A. gibt besonders bei Ggw. von etwas Dimethylanilin eine etwas beständigere, blaue Lsg. Mineralsäuren entfärben sofort unter B. von Dimethylanilinsalzen. Beim Erhitzen über den F. wird ein dunkelblauer Farbstoff gebildet, der wahrscheinlich mit dem von GREIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1610) beschriebenen identisch ist. — *Additionsprodukt aus Trichlor-p-benzochinon und Dimethylanilin*, $C_6HCl_3O_2C_6H_5N(CH_3)_2$. B. Analog dem Prod. aus Chloranil. Dunkelblaue, bronzeglänzende Prismen, F. 65°, gibt an der Luft Dimethylanilin ab und wird durch Chlf. u. Mineralsäuren sofort entfärbt. L. ohne sichtbare Zers. in Ä., Bzl., Aceton. A. zers. schneller bei Abwesenheit, langsamer bei Ggw. von Dimethylanilin. — *Additionsprodukt aus 2,5-Dichlor-p-benzochinon und Dimethylanilin* wird erhalten, wenn eine Lsg. des Dichlorchinons in der doppelten Menge Dimethylanilin einige Stunden lang stehen bleibt. Sehr schlanke, tiefblaue Nadeln, wird auch in der Kälte sehr schnell durch alle Lösungsmittel zers. Bei längerem Stehen der Lsg. des Dichlorchinons in Dimethylanilin wird eine andere, kristallinische, purpurfarbige Verb. erhalten, die viel beständiger ist als das Additionsprod. und auch beim Kochen mit A. nicht entfärbt wird. Es ist wahrscheinlich ein ähnlicher Farbstoff, wie der aus der Chloranilverb. erhaltene. — *Additionsprodukt aus Bromanil und Dimethylanilin*, $C_6Br_4O_2C_6H_5N(CH_3)_2$. B. Analog dem Additionsprod. aus Dichlor-p-chinon. Mkr., purpurfarbige Nadeln, F. 65—68°, wird durch Lösungsmittel und Mineralsäuren zers. — *Additionsprodukt aus Trichlortoluchinon und Di-*

methylanilin, $CH_3C_6Cl_2O_2C_6H_5N(CH_3)_2$, scheidet sich aus der tiefblau gefärbten Lsg. von Trichlortoluchinon in Dimethylanilin beim Stehen aus. Flache, purpurfarbige Prismen (bei spontaner Verdunstung der alkoh. Lsg), F. 68—73°, ohne merkbare Zers. l. in A., Bzl., Aceton. Von den NEFschen Chinonbromiden (J. f. pr. Chem. [2] **42**. 182) gibt das Dibromid mit Dimethylanilin eine blaue Paste, aus der kein festes Prod. isoliert werden konnte. Sie löst sich ohne Verlust der Färbung in A., Ä., Aceton, und ist deshalb verhältnismäfsig beständig. Das Tetrabromid gibt mit Dimethylanilin nur unter gleichzeitiger Abspaltung von HBr Blaufärbung. Die Chinonmonoxime (p-Chinon- u. 2,5-Dichlorchinonmonooxim) geben mit Dimethylanilin Rotfärbung, aber nicht die entsprechenden Dioxime. Keine Farbänderung tritt ein, wenn die folgenden Verbb. mit Dimethylanilin gemischt werden: p-Diketohexamethylen, $C_6H_8O_2$, Dichlordiäthoxychinontetraäthylacetal, $C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_5)_4$, Dichlordimethoxychinondibenzoyldimethylacetal, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)_2(OCH_3)_2$, Dichlordiisoamyloxychinon, $C_6Cl_2(OC_5H_{11})_2O_2$, Dichlordiphenoxychinon, $C_6Cl_2(OC_6H_5)_2O_2$, Dianilidobromchinonanil, $C_6HBr(C_6H_5NH)_2ONC_6H_5$, Tetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4(OH)_2$, Dichlordiisoamyloxyhydrochinon, $C_6Cl_2(OC_5H_{11})_2(OH)_2$, Dichlordibenzyloxyhydrochinon, $C_6Cl_2(OC_7H_7)_2(OH)_2$.

Additionsprodukt aus Chloranil und Dimethyl-p-toluidin, $C_6Cl_4O_2C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$, blaue Kristalle, die beim Stehen an der Luft in ein grünes Wachs übergehen, F. 114°, wl. in A. u. Aceton. — *Additionsprodukt aus Trichlorchinon und Dimethyl-p-toluidin*, $C_6HCl_3O_2C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$, lange, blaue Nadeln, die nur schwer rein erhalten werden können. — *Additionsprodukt aus Bromanil und Dimethyl-p-toluidin*, $CH_3C_6Cl_2O_2C_6H_4(CH_3)N(CH_3)_2$, feine, tiefblaue Nadeln, F. 74—76°, die durch die meisten Lösungsmittel sofort entfärbt werden. (Amer. Chem. J. **34**. 441—59. Nov. [26/5.] 1905. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

C. Loring Jackson und **P. A. Shaffer**, *Die Einwirkung von Methylalkohol auf Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther*. Um zu untersuchen, ob auch andere o-Chinone mit Methylalkohol analoge Additionsprodd. liefern, wie Tetrabrom-o-benzochinon (vgl. JACKSON u. PORTER, Amer. Chem. J. **31**. 89; C. **1904**. I. 801 u. das Ref. auf S. 28) studierten Vff. die *Einw. von Methylalkohol auf Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther*. Diese Verb. kann als Tetrabrom-o-chinon aufgefafst werden, in dem 2 Br durch den Brenzkatechinrest $C_6Br_4O_2$ ersetzt sind. Unter etwas anderen Bedingungen, als beim Tetrabrom-o-chinon gelang es ein Additionsprod. $C_{12}Br_6O_4(CH_3OH)_2$ zu erhalten, das zur Reihe der α-Verbb. gehört, aber eine andere Zus. hat, als die aus Tetrabrom-o-chinon gewonnenen Additionsprodd.

Experimentelles. *Additionsprod. aus Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther u. Methylalkohol*, $C_6Br_4O_2C_6Br_2O_2(CH_3OH)_2$. B. 10 g Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther (JACKSON und KOCH, Amer. Chem. J. **26**. 35; C. **1901**. II. 541) werden in 100 ccm Methylalkohol suspendiert und durch die gerade ausreichende Menge methylalkoh. Natriummethylatlsg. (2% Na enthaltend) in Lsg. gebracht. Diese Lsg. wird mit HCl oder H_2SO_4 schwach angesäuert (am Farbumschlag erkennbar), mit 200 ccm CH_3OH verd., einige Minuten lang zum Sieden erhitzt, von dem ausgefällten Na-Salz abfiltriert u. das Filtrat durch Eisw. gekühlt. Weifse, rhombische Platten (aus A.), F. 220—221° unter Zers. und Gasentw., l. in Bzl., Aceton, wl. in A. Konz. HCl sowie ein Gemisch aus Eg. und rauchender HNO_3 scheint auch beim Erwärmen nicht einzuwirken. Durch Behandlung mit Zn u. Eg. wird gleichfalls keine merkbare Veränderung hervorgerufen. Gibt ein Na-Salz, das nicht rein erhalten werden konnte, dessen Zus. aber durch Titrationsverss. als $C_{12}Br_6O_4 \cdot CH_3OH \cdot CH_2ONa$ ermittelt wurde. Dieses Na-Salz ist das unmittelbare Prod. der Einw. von methylalkoh. $NaOCH_3$-Lsg. auf den Hexabromäther. Es ist l. in W. u. Methylalkohol. Beim Eindampfen der Lsgg. wird ein grünes Zers.-Prod. erhalten. Wird das

Additionsprod. $C_{12}Br_6O_4(CH_3OH)_2$ mit 20%iger wss. NaOH gekocht, so entsteht ein in roten Nadeln kristallisierender, in W. sll. Körper, der sich bei ca. 280° unter Gasentw. zers. Dem Methylalkoholadditionsprod. analoge Additionsprodd. mit Äthylalkohol, Benzylalkohol, Eg. oder W. konnten nicht erhalten werden.

Phenylhydrazin wirkt energisch auf festen Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther ein. Wird ein Gemisch des Äthers mit 5 Tln. Nitrobenzol unter beständigem Schütteln tropfenweise mit Phenylhydrazin versetzt, bis die rote Farbe des Äthers verschwunden ist, so entsteht *Hexabromdioxybrenzkatechinäther*, $C_6Br_4O_2C_6Br_2(OH)_2$ (vergl. JACKSON u. RUSSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 419; C. **1905**. I. 735), der am besten nach dieser Methode dargestellt werden kann. (Amer. Chem. J. **34**. 460—67. Nov. [12/6.] 1905. Cambridge. Mass. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

P. Carré, *Über die Zersetzung der Nitrobenzylalkohole durch alkalische Flüssigkeiten.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1161—71. 20/11. 1905. — C. **1905**. I. 1099: II. 1534. 1672.) DÜSTERBEHN.

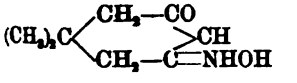
J. Houben, *Synthesen von Carbonsäuren.* (II. Mitteilung.) Die zuerst von GRIGNARD (Ann. Chim. Phys. [7] **24**. 435; C. **1901**. II. 622) beobachtete B. von Carbonsäuren bei der Einw. von CO_2 auf Alkylmagnesiumsalze und Zers. der entstehenden Mg-Derivate, $R \cdot COO \cdot MgHlg$, mit W. läfst sich nach HOUBEN u. KESSELKAUL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2519. 3695; C. **1902**. II. 434. 1458; vgl. HOUBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2897; C. **1903**. II. 825, sowie ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2687. 2692; C. **1902**. II. 581. 590) ganz allgemein zur Synthese aromatischer u. hydroaromatischer SS. verwerten. — Bei der *Einwirkung von Magnesium auf p-Dibrombenzol* u. Behandlung des Prod. mit CO_2 usw. haben JOCITSCH (Chem.-Ztg. **1903**. I. 56) und BODROUX (C. r. d. l'Acad. des Sciences **137**. 740; C. **1903**. II. 1441; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1138; C. **1903**. I. 1403) *p-Brombenzoesäure* und *p,p'-Dibrombenzophenon* beobachtet. Als Vf. 10,4 g Mg und 50 g $C_6H_4Br_2$ in 200 ccm Ä. durch etwas CH_3J in Rk. brachte und nach Ablauf der stürmischen Umsetzung 12 Stdn. CO_2 einleitete, bemerkte er nach dem Zersetzen des Prod. mit Eis + verd. HCl an der Berührungszone der wss. und der äther. Schicht ein sandiges Pulver, das sich als *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2^{1,4}$, erwies. Ausbeute aus reiner S. 0,438 g. — Der äther. Schicht konnten mittels Soda 10 g S. entzogen werden, die 3 g reiner p-Brombenzoesäure vom F. 251—253° lieferten. — Im Ä. fanden sich, neben unverändertem $C_6H_4Br_2$, dann noch sehr geringe Mengen p,p'-Dibromacetophenon (Blättchen aus A.; F. 171—172°). — Zu der bereits bekannten Synthese der *α-Naphtoesäure*, $C_{10}H_7 \cdot COOH$, aus $C_{10}H_7 \cdot MgBr$ + CO_2 (HOUBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 500; C. **1904**. I. 805; ACREE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 625; C. **1904**. I. 810) trägt Vf. nach, dafs *α-Naphtylmagnesiumbromid*, im Gegensatz zu vielen anderen Organomagnesiumverbb., vom Luftsauerstoff kaum angegriffen wird. — *1,4-Dibromnaphtalin* ergab bei analoger Behandlung mit etwa 20% Ausbeute eine sehr schwer zu reinigende *Bromnaphtoesäure*, die nach der Sublimation glänzende Kriställchen vom F. 204—209° bildete.

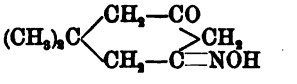
Die *Hydropinencarbonsäure*, $C_{10}H_{17} \cdot COOH$, kann man, wie Vf. zur Ergänzung der älteren Angaben (HOUBEN u. KESSELKAUL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3696; C. **1902**. II. 1458; ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. chem. Ges. **35**. 4418; C. **1903**. I. 330; vgl. auch BARBIER u. GRIGNARD, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 840. 951) mitteilt, mit ca. 40% Ausbeute erhalten, wenn man 14 g Mg in 100 ccm Ä. mit einer kons. äther. Lsg. von *Pinenchlorhydrat*, $C_{10}H_{17}Cl$, zusammenbringt, etwas CH_3J hinzufügt, das Gemisch im verschlossenen Gefäfs mehrere Tage in Eiswasser stehen läfst und dann mit CO_2 behandelt. Die S. ist aus 50%ig. A. in Prismen erhältlich; F. 72—74°; Kp_{13}. 153°; Kp_{760}. 268°; fast in allen Solvenzien ll.; das Na-

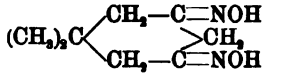
Salz (Blättchen) liefert beim Schütteln seiner wss. Lsg. mit Dimethylsulfat den sehr angenehm riechenden *Methylester*. — Ag-Salz, $C_{11}H_{17}O_2Ag$. Weißer, lichtempfindlicher Nd. — Durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit 10 Tln. Acetylchlorid geht die S. in *Hydropinencarbonsäureanhydrid*, $C_{22}H_{34}O_3$, über; seidenartige Fäden von A.; F. 211—212°. — Durch fraktionierte Dest. des mittels Soda von Hydropinencarbonsäure befreiten Rückstandes der äther. Schicht konnten 19—22 g *Hydrodicamphen*, $C_{10}H_{17}\cdot C_{10}H_{17}$, isoliert werden, dessen Entstehung beweist, daß Mg auf Pinenchlorhydrat auch im Sinne der WURTZschen Rk. einwirkt. Fadenförmige Kristalle aus 96%ig. A.; F. 74—75°; Kp_{12}. 188—190°; Kp_{760}. 322—323°; konz. H_2SO_4 und CrO_3 sind fast ohne Einw. — Der KW-stoff scheint mit den von ÉTARD und MEKER (C. r. d. l'Acad. des Sciences **126**. 526; C. **98**. I. 734), sowie LETTS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 793) aus $C_{10}H_{17}Cl$ und Na gewonnenen Prodd. identisch zu sein. — Neben dem Hydrodicamphen enthielt die äther. Schicht noch *Borneol*, u. zwar in einigen Fällen in Mengen von mehr als 20%, welches durch Umwandlung in das saure Phtalat gereinigt wurde. Seine Entstehung ist wahrscheinlich der Einw. von Luftsauerstoff auf Hydropinenmagnesiumchlorid zuzuschreiben. — Bei der Einw. von Mg und CO_2 auf *Bornylchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, entstand eine bei 72° schm., der Hydropinencarbonsäure in allem ähnliche *Bornylcarbonsäure*, $C_{10}H_{17}\cdot COOH$, die ZELINSKY bereits aus Bornyljodid auf gleichem Wege erhalten hat. Die Ausbeute war weit geringer als beim Pinenchlorhydrat. — Darüber, ob er die beiden SS. $C_{11}H_{18}O_2$ und weiterhin auch die beiden Chlorderivate $C_{10}H_{17}Cl$ für identisch hält, macht Vf. keine bestimmten Angaben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3796—3801. 25/11. [7/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

W. Gittel, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dimethylhydroresorcin.* Dimethylhydroresorcin liefert ein amorphes und ein kristallisiertes Monoxim von gleichem Molekulargewicht. Die Unmöglichkeit einer Umwandlung der säurestabilen amorphen Form in ein Dioxim spricht für ihre Konstitution als Hydroxamsäure (I.), also für Strukturisomerie, während der nur schwach saure Charakter der beiden Verbb. Stereoisomerie wahrscheinlicher macht. Dem amorphen Körper analog verhält sich das nur in einer Form erhaltene Monanilid des Dimethylhydroresorcins, welches sich weder mit überschüssigem Anilin in ein Dianilid, noch mit Hydroxylamin in ein Anilidoxim überführen läßt.

Experimenteller Teil. Das monoklin (LUEDECKE) kristallisierende *Dimethylhydroresorcin* gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in sd. A. das *amorphe Monoxim*, $C_9H_{15}O_2N$ (II.); spröde, amorphe M. (aus Ä.), l. in A., Chlf., Bzl.; etwas l. in

I. 

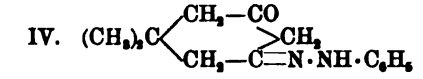
II. 

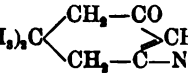
III. 

viel Sodalsg., ll. in KOH, Essigsäure u. verd. HCl; gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung und reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Erwärmen. Mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wss. A. entsteht kein Dioxim; mit Essigsäureanhydrid + HCl-Gas, konz. H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid + konz. H_2SO_4 erhält man keine kristallisierbaren Prodd. Bei 6tägigem Stehen mit konz. HCl entsteht das *Hydrochlorid des kristallisierten Monoxims*, $C_{18}H_{14}O_2NCl$; große Kristalle, F. ca. 152°; ll. in W. und A., unl. in Ä.; ist durch konz. HCl nur schwierig spaltbar; reduziert alkal. Cu-Lsg. beim Erwärmen u. gibt in wss. Lsg. mit Formaldehyd einen gelben Nd., F. 78—80°. — Aus der wss. Lsg. entsteht mit Sodalsg. das *kristallisierte Monoxim*; weiße, kristallinische M., F. 115°; l. in h. W., Alkalilauge, HCl, Essigsäure; reduziert alkal. Cu-Lsg. und ammoniakal. Ag-Lsg. beim Erwärmen und gibt mit

$FeCl_3$ eine rotbraune Färbung; warmes Essigsäureanhydrid ist ohne Einw. In alkal. Lsg. gibt es mit salzsaurem Semicarbazid und Soda einen amorphen, ziegelroten Körper, l. in HCl mit gelber, in KOH mit roter Farbe. Mit salzsaurem Hydroxylamin u. Soda erhält man in wss. Lsg. das *Dioxim* (III.) (vgl. VORLÄNDER, LIEBIGS Ann. **294**. 316; C. **97**. I. 586), das auch aus Dimethylhydroresorcin mit 2 Mol. freiem Hydroxylamin entsteht; l. in Alkalilauge, HCl, Essigsäure, unl. in Sodalsg.; reduziert alkal. Cu-Lsg. u. gibt mit $FeCl_3$ eine schwach braune, allmählich dunkler werdende Färbung. Mit h. Essigsäureanhydrid entsteht kein kristallisierbares Prod., mit Benzoylchorid in KOH ein orangerotes Harz, wahrscheinlich das *Benzoylderivat*, mit Eg. und konz. H_2SO_4 ein amorpher Nd. neben unverändertem Ausgangsprod., mit PCl_5 in Ä. das Hydrochlorid, mit PCl_3 und Phosphoroxychlorid ein braunes Harz, mit C_2H_5J und Na in absol. A. ein *Äthylderivat* als in HCl und Essigsäure l., in Alkalilauge wl., in Sodalsg. unl. Harz. Das *Hydrochlorid*, $C_8H_{15}O_2N_2Cl$, bildet farblose, wahrscheinlich monokline, lebhaft doppelbrechende Kristalle; färbt sich bei 174° dunkel und zers. sich bei 185°, ohne zu schm.; ll. in W. und A. Mit Sodalsg. entsteht das ursprüngliche Dioxim.

Aus Dimethylhydroresorcin in Essigester, A., Ä. oder Chlf. erhält man mit 1 Mol. oder überschüssigem Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{18}ON_2$ = (IV.); hellgelbes Pulver, F. 158° unter Dunkelfärbung u. Zers.; ist hygroskopisch u. färbt sich an der Luft fleischrot bis orangerrot; l. in A. und Aceton, wl. in Chlf., unl. in Essigester, Ä., CS_2, PAe. u. Bzl., HCl u. KOH; gibt mit $FeCl_3$ schwache Braun-

IV. 

V. 

färbung. Die alkoh. Lsg. wird mit verd. HNO_3 tiefblau, mit verd. H_2SO_4 beim Erwärmen grün. Beim Übergießen mit konz. HCl entsteht ein weißer Körper, der sich von 170° an dunkel färbt; bei 181° schm. und mit A. an der Luft wahrscheinlich durch Oxydation einen gelbbraunen Farbstoff gibt. Mit trockenem HCl schm. das Phenylhydrazon u. färbt sich smaragdgrün; beim Einleiten von HCl-Gas in eine Suspension in Chlf. oder Essigester entsteht unter Verfärbung der Fl. in Blaugrün, Hellblau u. schließlich Graublau, bezw. in Violett unter partieller Zers. in Dimethylhydroresorcin die *Verb.* $C_{22}H_{13}N_5Cl$ (?); weißes Pulver, wird an der Luft stellenweise blau. Gibt mit konz. Alkali orangerote, bald scharlachrot werdende Flocken, l. in A. mit orangeroter Farbe. Die Lsg. wird mit verd. HCl grün, dann blau u. olivgrün unter Abscheidung amorpher Flocken; die salzsaure Fl. wird mit NH_3 wieder orangerot. Mit verd. HNO_3 entsteht ein schwarzbrauner Farbstoff, mit w. konz. H_2SO_4 vielleicht eine Sulfosäure.

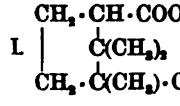
Das *Anilid des Dimethylhydroresorcins*, $C_{14}H_{17}ON$ = (V.), entsteht aus den Komponenten in sd. A.; weiße Kristalle (aus A.), F. 181°; ll. in A., Chlf., Eg., wl. in Aceton, Ä. und PAe., l. in HCl, unl. in KOH; gibt mit $FeCl_3$ eine weinrote Färbung. Mit salpetriger S. entsteht ein schwarzbrauner Lack. Durch Einleiten von HCl-Gas in eine Lsg. in Chlf. entsteht das *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{18}ONCl$; weißer Körper (aus A.), sintert bei 205°, F. 214—217°. — Mit h. Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Anilid ein *Acetylderivat;* gelbe, kristallinische M. (aus Essigester), sintert bei 57°, F. 62°; ll. in A., Ä., Chlf. und PAe., l. in HCl bei Ggw. von A., wl. in KOH. Gibt keine Eisenchloridrk.; wird durch konz. HCl schon bei Zimmertemperatur gespalten. — Dem Anilid verhalten sich die analogen Derivate des Dimethylhydroresorcins ähnlich: *o-Toluid*, $C_{15}H_{19}ON$, feine Nadeln (aus wss. A.), F. 135°; gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. — *Hydrochlorid*, $C_{15}H_{20}ONCl$, weiße Kristalle (aus A.), sintert bei 204°, F. 208°; färbt sich mit W. gelblich, anscheinend unter Zers. — *p-Toluid*, Kristalle (aus A.), F. 202°; das *Hydrochlorid*, stark geätzte

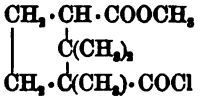
Kristalle, sintert bei 197°, F. 206—210° unter Dunkelfärbung; l. in A. — *α-Naphtylamid*, grauweifser, kristallinischer Körper (aus A.), F. 175°; gibt mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung. — *Hydrochlorid*, rechteckige Kristalle, F. 226—230°; l. in A. u. Chlf., unl. in Ä.; gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung.

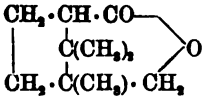
Das *Phenylhydroresorcin* liefert wahrscheinlich ebenfalls zwei isomere Oxime. Mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin gibt es in A. neben einem harzigen Produkt einen gelben, schmierigen Körper, F. 95—105°, l. in A. (vgl. VORLÄNDER, ERIG, LIEBIGs Ann. **294**. 307; C. **97**. I. 585); l. in HCl mit gelber, in Alkali mit roter Farbe; reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Erwärmen. Das harzige, weifse, an der Luft gelb, orange und schliefslich braun werdende Hauptprod. gibt mit Eg. geringe Mengen eines in Sodalsg. und HCl wl., in KOH ll. Körpers vom F. 185 bis 187° und lagert sich mit Essigsäureanhydrid u. trockenem HCl-Gas wahrscheinlich zum Teil in das kristallisierte Oxim (F. 79—82°) um. (Z. f. Naturw. **77**. 145 bis 173. 5/9. 1905.) BLOCH.

A. Haller u. **G. Blanc**, *Über d-Kampfersäurederivate mit gemischten Funktionen und über das β-Kampfolid*. Nach HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 293 u. 446; C. **96**. I. 650 u. 750) läfst sich das α-Kampfolid durch KCN in das Nitril, dieses in die Homokampfersäure u. letzteres in gewöhnlichen Kampfer verwandeln. Vff. haben versucht, das β-Kampfolid den gleichen Rkk. zu unterwerfen, um so zu isomeren Verbb. zu gelangen. — Den *sauren Kampfersäure-β-methylester* (I.) erhält man durch Verseifen des neutralen Esters mittels alkoh. Kalilauge. Da bei der Esterifizierung der Kampfersäure durch Methylalkohol u. HCl-Gas nur etwa 25% der S. in den neutralen Ester verwandelt werden, während der Rest in den sauren α-Ester übergeht, so erhitzten Vff. zwecks Darst. des *neutralen Kampfersäuremethylesters* den sauren α-Ester mit PCl_5 oder Thionylchlorid auf dem Wasserbade und setzten das entstandene Chlorid mit sd. Methylalkohol um. Dieses *Kampfersäure-α-methylester-β-chlorid* (II.) bildet eine farblose, bewegliche Fl., welche sich bei der Dest. in Kampfersäureanhydrid und Chlormethyl zers. Durch Umsetzung des Chlorids mit wss. NH_3, bezw. Phenylhydrazin entsteht das *α-Methyl-β-kampferamat*, $CH_3COO \cdot C_8H_{14} \cdot CONH_2$, weifse Kristalle aus verd. A., F. 139°, $[\alpha]_D^{27}$ in alkoh. Lsg. $= +57°15'$, bezw. das *α-Methyl-β-phenylhydrazinat*, $CH_3COO \cdot C_8H_{14} \cdot CONHNHC_6H_5$, Kristalle, F. 158°, $[\alpha]_D^{26} = +42°8'$, wl. in A. Das Anilid und p-Toluidid kristallisierten nicht.

Das in analoger Weise gewonnene *β-Ester-α-chlorid*, welches ebenfalls nicht unzers. destilliert werden konnte, lieferte durch Umsetzung mit wss. NH_3 das *β-Methyl-α-kampferamat*, weifse Kristalle, F. 148°, $[\alpha]_D^{25} = +23°20'$, l. in A., wl. in W. Das Phenylhydrazinat, Anilid und p-Toluidid kristallisierten nicht. — Das *β-Kampfolid* (III.) erhielten Vff., indem sie 50 g Na auf einmal in eine Lsg. von

I. 

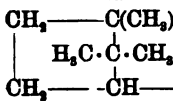
II. 

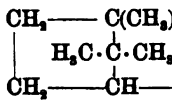
III. 

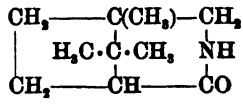
50 g sauren Kampfersäure-β-methylester in 350 g A. eintrugen, den A. abdestillierten, den Rückstand in W. aufnahmen, die Lsg. ansäuerten, mit Ä. ausschüttelten und die äth. Lsg. durch Sodalsg. von unverändertem Ester u. gebildeter Kampfersäure befreiten. Ausbeute sehr schlecht, 26 g aus 1 kg Ester. Weifse Kristalle aus Ä. + PAe., F. 218—220°, $[\alpha]_D^{15} = +39°20'$, ll. in A. u. Ä., wl. in Lg., l. in heifser Natronlauge. Reagiert mit HBr in essigsaurer Lsg. nicht, bildet bei der Einw. von PBr_5 und Eintragen des Reaktionsprod. in A. in geringer Ausbeute die *Verbindung* $BrCH_2 \cdot C_8H_{14} \cdot COOC_2H_5$, ziemlich bewegliche Fl. von anhaftendem Geruch, die noch

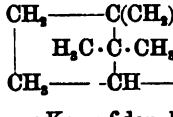
unverändertes Kampfolid enthält. Die Überführung des β-Kampfolids in das Nitril gelang nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 697—701. [6/11.*] 1905.)
DÜSTERBEHN.

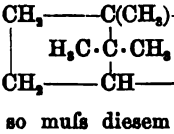
Julius Tafel und **Heinrich Bublitz**, *Zur Kenntnis der Kampfidone.* Bei der elektrolytischen Reduktion der *Kampfersäureimide* (I.) haben TAFEL und ECKSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3274; C. **1901**. II. 1161) zwei isomere Verbb. $C_{10}H_{17}ON$ erhalten, die sie als α- und *β-Kampfidon* unterschieden. Die Feststellung, welche der Formeln II. und III. jeden einzelnen der beiden Körper zu geben sei, mufste mit Hilfe der GRAEBEschen Rk. gelingen: Bei der Einw. von Alkali auf die Nitrosoderivate der Kampfidone waren zwei Oxysäuren zu erwarten, deren zugehörige Laktone die Formeln IV. und V. besitzen mufsten. — Eines dieser Laktone haben nun BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3631; C. **1900**. I. 295) bereits aus Kampfer (VI.) durch Oxydation mit Sulfomonopersäure erhalten; hieraus folgt, dafs diesem „Kampfolid" die Formel IV. zuzuweisen ist; da die gleiche Verb.

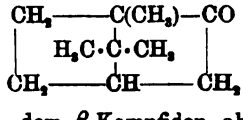
I.


II.


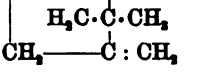
III.


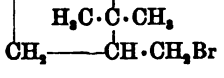
IV.


V.


VI.


aus α-Kampfidon hervorgeht, so mufs diesem Formel II., dem β-Kampfidon aber Formel III. zukommen. — Hiermit gewinnt die frühere Beobachtung an Interesse, dafs nur β-Kampfidon ein Hydrat bildet und, wie jetzt ermittelt wurde, im Gegensatz zum α-Isomeren befähigt ist, durch Abspaltung von H_2O aus 2 Mol. ein Anhydrid zu liefern. — *N-Nitroso-α-kampfidon*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, erhält man in sehr guter Ausbeute durch Zufügen von Nitrit zu einer eisgekühlten Lsg. der Verb. II. in 30%ig. H_2SO_4. Schwefelgelbe Nadeln aus 10—12 Tln. PAe.; F. 127°; unl. in W., sonst ll. — Diese zur Identifizierung des α-Kampfidons vorzüglich geeignete Substanz liefert bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit KOH unter starker Gasentw., neben regeneriertem Kampfidon und geringen Mengen eines unangenehm riechenden Öles, bei starkem Ansäuern ein halbfestes Prod., aus welchem mit Sodalsg. kleine Quantitäten einer kristallin., ll., bei 149—155° schm. S. $C_{10}H_{16}O_2$, wohl *1-Methylen-2,2,3-trimethylcyklopentan-3-carbonsäure* (VII.), extrahiert werden können. — Das Hauptprod. der Rk. ist eine Verb. von der Zus. $C_{10}H_{16}O_2$ des *α-Kampfolids* (IV.) und folgenden Eigenschaften: Kristalle aus PAe.; F. 90°; Kp_{745}. 257—258°; $[\alpha]_D^{20.4} = -24{,}13°$; ll.; schnell flüchtig mit Wasserdampf; reagiert auf Lakmus neutral; riecht terpenartig. Beim Umkristallisieren erhöht sich der F. von Mal zu Mal, so dafs scheinbar ein Gemisch von Isomeren vorliegt; vermutlich handelt es sich jedoch hierbei lediglich um einen Polymerisationsvorgang, da auch das δ-Valerolakton nach FICHTER und BEISSWENGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1200; C. **1903**. I. 1175) spontan in ein festes Polymeres übergeht. Ein nach BAEYER und VILLIGER aus Kampfer dargestelltes Vergleichspräparat zeigte ganz dasselbe Verhalten. — Mit HBr-Eg. lieferten

VII.


VIII.


beide Substanzproben allmählich Kristalle [von *Bromkampfolsäure* (VIII.), vergl.

BAEYER u. VILLIGER]; bei Anwendung von konz. HJ entstand innerhalb 4 Tagen ebenfalls ein kristallin. Derivat, aus welchem Sodalsg. nunmehr reines α-Kampfolid (F. 210—211°; $[\alpha]_D^{19,5} = -21,8°$) abschied.

N-Nitroso-β-kampfidon, $C_{10}H_{16}O_2N_2$. Gelbe Spieſse aus PAe.; F. 158°; unl. in W.; in organ. Solvenzien schwerer l. als das α-Derivat. — Liefert mit KOH das *β-Kampfolid* (V.), das in der Hauptmenge bei 266—268° überdestilliert, aber gleich der α-Verb. ein Gemisch von Isomeren, bezw. Polymeren zu sein scheint; mit HBr entstand nichts Kristallisiertes, und auch HJ gab selbst bei langer Einw. ein nur teilweise kristallin. Prod., aus welchem mittels Na_2CO_3-Lsg. kein gut definiertes Derivat zu erhalten war. — Bei 8-stdg. Kochen von III. mit $POCl_3$ bildeten sich etwa 80% der Theorie an *Di-β-kampfidonanhydrid*, $C_{20}H_{28}ON_2$. Kristalle aus Bzl.; F. 144—145°; wl. in W.; ll. in organischen Solvenzien und Mineralsäuren; $[\alpha]_D^{20} = +207,4°$; bei der Einw. von Brom auf die Eg.-Lsg. entsteht ein Halogenderivat (orangegelbe Blättchen aus Eg.; F. 196°), aus welchem Aceton das Anhydrid regeneriert; bei der elektrolytischen Reduktion nimmt letzteres 2 Atome H auf. — Da das α-Kampfidon gegen sd. $POCl_3$ (wie auch gegen H_2SO_4 bei 180° und HCl bei 210°) beständig ist, kann dieses Verhalten zu seiner Reingewinnung aus Gemischen mit der β-Verb. dienen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3806—12. 25/11. [13/11.] 1905. Würzburg. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Julius Schmidt u. **Richard Schall**, *Über Oxydiphensäuren*. Durch Diazotierung und Verkochen der Diazolsg. haben die Vff. versucht, von den Aminodiphensäuren zu den entsprechenden Oxysäuren zu gelangen. Während die Rk. bei den p-substituierten Verbb. glatt verlief, konnte in der o,o'-Diaminodiphensäure nur eine NH_2-Gruppe durch OH ersetzt werden. Die *o-Aminodiphensäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot COOH$, lieſs sich überhaupt nicht diazotieren. Das Ausbleiben der Rk. bei den o-Säuren, sowie die Unmöglichkeit, die hier untersuchten Amino- u. Oxydiphensäuren in Ester überzuführen, erklären die Vff. durch Annahme einer „sterischen Hinderung". — Die aus 11,3 g p-Aminodiphensäurechlorhydrat (SCHMIDT u. AUSTIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3733; C. **1904**. I. 35), 50 g rauchender HCl, 130 g W. und 30,3 ccm einer 10%ig. $NaNO_2$-Lsg. erhaltene gelbe Diazolsg. gab beim Verkochen die *p-Oxydiphensäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$; gelbe, zu Büscheln vereinigte Prismen aus W., F. 245—246°, sll. in Ä. u. A., ll. in W., swl. in Bzl. — Die *p,p'- u. o,o'-Diaminodiphensäure*, $COOH \cdot (NH_2)C_6H_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot COOH$, wurden im wesentlichen nach den Angaben von SCHMIDT u. KÄMPF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3738. 3746; C. **1904**. I. 36. 37) dargestellt. Das durch Kochen von 30 g Phenanthrenchinon und rauchender HNO_3 erhaltene Gemisch von 2,7- und 4,5-Dinitrophenanthrenchinon wurde mit 500 ccm W., 100 ccm konz. H_2SO_4 und einer Lsg. von 120 g $Na_2Cr_2O_7$ gekocht, das Gemisch der o,o'- und p,p'-Nitrodiphensäure in 300 ccm rauchender HCl suspendiert, mit 50—55 g Sn auf dem Wasserbade erwärmt und die ausgeschiedene Kristallmasse in h. W. gelöst. Aus der Lsg. schied sich die *o,o'-Diaminodiphensäure* infolge Dissociation seines HCl-Salzes vollständig ab. Aus dem Filtrate der o,o'-Säure wurde durch Zers. des Sn-Salzes mit H_2S u. Eindampfen des Filtrates das HCl-Salz der *p,p'-Diaminodiphensäure* kristallinisch erhalten. — Bei der Zers. der aus 10 g p,p'-Diaminodiphensäurechlorhydrat, 80 ccm W., 18 ccm konz. HCl und 20,1 ccm 20%ig. $NaNO_2$-Lsg. erhaltenen Diazolsg. auf dem Wasserbade entstand die *p,p'-Dioxydiphensäure*, $COOH \cdot (OH)C_6H_3 \cdot C_6H_2(OH) \cdot COOH + H_2O$. Hellgelbe Prismen aus W., F. 272—273° unter Zers. (kristallwasserhaltig), 278—280° unter Zers. (kristallwasserfrei); sll. in A., Methylalkohol, Ä. und h. W., weniger in Bzl., Chlf. und k. W., l. in Alkalihydroxyden u. NH_3 mit roter Farbe; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen braunrot. Es besitzt einen intensiv bittern Geschmack. — $C_{14}H_8O_6Ba$. Kupferrote kristallinische

M. — $C_{14}H_8O_6Ag_2$. Fleischfarbener Nd., ll. in NH_3 und verd. HNO_3. — Pt-Salz, in W. wl., in verd. HNO_3 ll. weiße Flocken. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_2O_4(O{\cdot}COCH_3)_2$. Sternförmig gruppierte Nadeln aus W., F. 222—223° unter Zers. — Aus 5 g o,o'-Diaminodiphensäure, 50 ccm 15%ig. HCl u. einer kons. wss. Lsg. von 2,6 g $NaNO_2$ wurde das Diazoniumchlorid als gelber Kristallbrei erhalten. Beim Verkochen seiner wss. Lsg. schied sich die *o-Amino-o'-oxydiphensäure*, $COOH{\cdot}(NH_2)C_6H_3{\cdot}C_6H_2{\cdot}(OH){\cdot}COOH$, ab. Gelbliche, mkr. Nadeln aus NH_3-Lsg. durch H_2SO_4 gefällt, F. 312—313° unter Gasentw.; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; die Lsg. in Alkalien ist intensiv rot gefärbt. — Ag-Salz. Fleischfarbige Flocken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3769—73. 25/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochsch.) SCHMIDT.

Hans Wölbling, *Einwirkung von Hydrazin auf β-Desoxybenzoin-o-carbonsäure, resp. deren Lakton (3-Phenylisocumarin)*. Bei der Rk. zwischen Aldehyd-, resp. Keton-o-carbonsäuren (I.) oder auch zwischen SS. vom Typus II., resp. deren Laktonen, den Phtaliden (III.), und Hydrazin entstehen nach GABRIEL Phtalazone (IV.). Be-

I. $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot X}_{COOH}$ II. $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH_2\cdot X}_{COOH}$ III. $C_6H_4\langle{}^{C(:CH\cdot X)}_{CO\text{———}O}\rangle$

nutzt man dagegen an Stelle von II. und III. solche Keton-o-carbonsäuren (resp. Laktone) deren Carbonyl durch ein C-Atom vom Benzolring getrennt ist (V., resp. VI.), so waren bei analogem Rk.-Verlauf Verbb. mit einem N-haltigen, siebengliedrigen Ring (VII.) zu erwarten. — Diese Voraussetzung hat sich bestätigt: Als

IV. $C_6H_4\langle{}^{C(X)=N}_{CO-HN}$ V. $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CO\cdot X}_{COOH}$ VI. $C_6H_4\langle{}^{CH=C\cdot X}_{CO-O}$ VII. $C_6H_4\langle{}^{CH_2-C(X)}_{CO\text{——}HN}\rangle N$

Vf. *β-Desoxybenzoin-o-carbonsäure* (VIII.), bezw. deren Lakton, das *3-Phenylisocumarin* oder *Isobenzalphtalid* (IX.), mit Hydrazinhydrat + A. 2 Stdn. auf 100° erhitzte, erhielt er 80% der theoretischen Menge an *Anhydro-β-desoxybenzoin-o-carbonsäurehydrazon* (X.). Nadeln; F. 202°; unl. in KOH, NH_3, verd. SS.; l. in

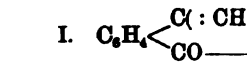
VIII. $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5}_{COOH}$ IX. $C_6H_4\langle{}^{CH=C\cdot C_6H_5}_{CO-O}$ X. $C_6H_4\langle{}^{CH_2-C(C_6H_5)}_{CO\text{———}HN}\rangle N$

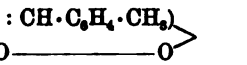
konz. SS., h. A., Eg., Bzl., Chlf., Essigester. — Bei der Einw. von CH_3J + KOH in Holzgeist entstand das *N-Methylderivat*, $C_{16}H_{14}ON_2$; ll. Nadeln; F. 133°; unl. in NH_3, verd. SS.; l. in konz. HCl; die Prüfung auf Methoxyl nach ZEISEL fiel negativ aus. — Das analoge *N-Äthylderivat*, $C_{17}H_{16}ON_2$, bildet bei 142° schm. Nadeln. — Bei der Einw. von N_2O_3 auf eine Aufschlämmung des Hydrazonanhydrids (X.) in Eg. entstand das *N-Nitrosoderivat*, $C_{15}H_{11}O_2N_3$. Nädelchen aus lauwarmem A. + W., die sich am Licht grün färben und bei 80° verpuffen, oder wasserhelle, stark doppelbrechende Kristalle vom F. 110° unter Zers.; sll. in h. A. unter Zers.; unl. in verd. SS. und Alkalien. — Die Reduktion von X. mit Zink + HCl oder HJ (D. 1,96, bei 170°) führt zum *Isobenzalphtalimidin* (XI.); Kristalle aus viel A.; F. 197°; l. in konz. HCl. — Beim ½-stdg. Kochen von X. mit $POCl_3$ oder kurzem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren trat Umlagerung in *2-Amino-3-phenylisocarbostyryl* (XII.) ein. Monokline Tafeln aus A.; F. 131°; schwach basisch. — Die Einw. von N_2O_3 auf die Eg.-Lsg. ergab gelbe Kristalle, die sich beim Umlösen aus A. in dicke Nadeln vom F. 240° verwandelten und als das in SS. unl., in kons. NaOH mit roter Farbe l. *Nitroisobenzalphtalimidin* (XIII.) erkannt wurden. — Bei ½-stdg.

XI. $C_6H_4\langle{}^{CH=C\cdot C_6H_5}_{CO-HN}$ XII. $C_6H_4\langle{}^{CH=C\cdot C_6H_5}_{CO-N\cdot NH_2}$ XIII. $C_6H_4\langle{}^{C(NO_2)=C\cdot C_6H_5}_{CO\text{——}HN}$

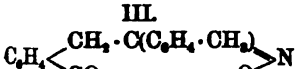
Erhitzen von XI. mit Benzaldehyd auf 150° entstand das *N-Benzalderivat*, $C_{22}H_{16}ON_2$; Kristalle aus 70%ig. A., die bei 116° zu einer hellgrünen Fl. schm.; sll. — Läfst man das Hydrazinhydrat auf eine stark alkal. Lsg. der β-Desoxybenzoin-o-carbonsäure 24 Stdn. bei 100° einwirken und säuert dann vorsichtig an, so erhält man, neben unveränderter S., das *β-Desoxybenzoin-o-carbonsäurehydrazin*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : N \cdot N : C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Schwach doppelbrechende, citronengelbe, mkr. Nädelchen aus sehr viel A. (ca. 100 ccm auf 0,1 g); F. 226° unter Aufblähen; l. in Alkalien; unl. in Bzl., Lg., Aceton. — Ag-Salz, $C_{30}H_{22}O_4N_2Ag_2$. Lichtbeständige, weifse Flocken; schm. bei 109°, sers. sich bei 130°; in h. W. unter B. eines Ag-Spiegels l. — Bei 230—240° zerfällt die S. unter Entw. von Wasserdampf und B. von Isobenzalphtalid und Anhydro-β-desoxybenzoin-o-carbonsäurehydrazon, bezw. 2-Amino-3-phenylisocarbostyryl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3845—53. 25/11. [10/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

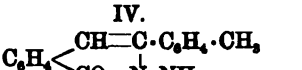
Albert Lieck, *Einwirkung von Hydrazin auf m-Tolylisocumarin*. Das aus Phtalsäureanhydrid und m-Tolylessigsäure erhältliche *m-Xylalphtalid* (I.; HEILMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3169) hat Vf. in 33%ig. KOH gel., die entstehende gelbrote Lsg. von m-methyldesoxybenzoin-o-carbonsaurem Kalium, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOK$, mit Na-Amalgam zu $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOK$ reduziert und dieses Salz dann durch 1-stdg. Erhitzen auf 215° in das K-Salz der *m-Methylstilben-o-carbonsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, übergeführt. Diese S. kristallisiert aus A. in dünnen Blättchen; F. 158°; ll. in Eg., Chlf.; unl. in Lg. — Ag-Salz, $C_{16}H_{13}O_2Ag$. Weifser Nd. — Die Umlagerung in *3-m-Tolylisocumarin* (II.) nach dem Verf. von BETHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1106; C. **99**. I.

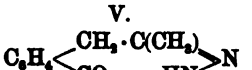
I. 

II. 

1188) ergab 44—46% der theoretischen Menge. — Beim 2-stdg. Erhitzen mit Hydrazin + A. auf 100° verhielt sich diese Verb. analog wie das Phenylderivat (vgl. das voranstehende Ref.) u. lieferte das *Anhydro-m'-methyl-β-desoxybenzoin-o-carbonsäurehydrazon* (III.). Schräg abgeschnittene Platten aus A.; sintert bei 175°, schm. bei 190—191°; ll. in h. A., Bzl., k. Chlf., Eg.; wl. in Ä., Lg., PAe., W. — Durch kurzes Kochen mit 20%ig. HCl lagerte sich die Verb. in *3-m-Tolyl-2-aminoisocarbostyryl* (IV.) um; Kristalle aus wenig A.; F. 98—99°. — Die Ausbeute war sehr gering, und mit $POCl_3$ versagte die Rk. ganz. — Die Fähigkeit zur Umlagerung hängt bei den Hydrazinanhydriden vom Typus III. ganz allgemein von der Art des im heterocyklischen Kern befindlichen Radikals ab; bei der *Methylverb.* V., die aus

III. 

IV. 

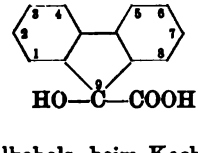
V. 

Methylbenzylketon-o-carbonsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ (GOTTLIEB, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 964; C. **99**. I. 1030) dargestellt wurde, blieb sie völlig aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3853—56. 25/11. [10/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

Julius Schmidt und **Fritz Leipprand**, *Überführung von 4,5-Dinitro- in 4,5-Aminooxyphenanthrenchinon. (Studien in der Phenanthrenreihe.)* XVII. Mitteilung. Bis vor kurzem wurde das Morphin von dem 3,4- oder meso-Morpholin des Phenanthrenchinons (KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3079; C. **1903**. II. 953; vgl. dazu KNORR u. PSCHORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3176; C. **1905**. II. 1443) ab-

geleitet. Von dem 4,5-Aminooxyphenanthrenchinon ausgehend, glaubten die Vff., durch Angliederung stickstoffhaltiger Ringe zu morphinähnlichen Verbb. gelangen zu können. — Fügt man zu einer 30° warmen Lsg. von 10 g 4,5-Dinitrophenanthrenchinon (SCHMIDT u. KÄMPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3739. 3745; C. **1904**. I. 36. 37) in 500 ccm Eg. eine gleichwarme Lsg. von 42 g 68%ig. $SnCl_2$ in 200 ccm rauchender HCl, so scheidet sich nach kurzer Zeit das *Chlorhydrat des 4,5-Nitroaminohydrophenanthrenchinons*, $C_{14}H_6(OH)_2(NO_2)\cdot NH_2\cdot HCl$, in gelbroten, in W. ll. Kristallen aus, die in trockenem Zustande heftig zum Niesen reizen. — Beim Verreiben des Chlorhydrats mit einer konz. Na_2CO_3-Lsg. u. längeren Durchleiten von Luft durch die erhaltene Paste entsteht das *4,5-Nitroaminophenanthrenchinon*, $C_{14}H_6O_2\cdot(NO_2)\cdot NH_2$. Dunkelbraunes Pulver, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm., swl. in W. und organischen Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 mit schwarzbrauner, in NaOH mit grüngelber Farbe. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_6O_2(NO_2)\cdot N(COCH_3)_2$. Dunkelbraune Nadeln; F. 280° nach vorhergehendem Sintern. — Die aus 6 g Nitroaminoverb., 100 ccm 10%ig. HCl und einer konz. wss. Lsg. von 1,4 g $NaNO_2$ erhaltene rotgelbe Diazoniumsalzlsg. gibt nach dem Abfiltrieren der unl. Nebenprodd. beim Erwärmen auf dem Wasserbade das *4,5-Nitrooxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_6O_2(NO_2)\cdot OH$; rotbraune Nädelchen aus h. verd. A., F. ca. 240° unter Gasentw. nach vorherigem Sintern, ll. in A., Ä., Essigester mit intensiv roter Farbe; wl. in Eg. und Bzl.; die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und in Alkalien sind rotbraun gefärbt; wird der äth. Lsg. durch Na_2CO_3-Lsg. entzogen. — Acetylverb., $C_{14}H_6O_2(NO_2)\cdot O\cdot COCH_3$. Gelbgrüne Nadelbüschel, sintert von ca. 200° ab, schm. bei ca. 220° unter Gasentw. — Durch Eintragen von 30 g Sn in die Suspension von 6 g Nitrooxyverb. in 50 ccm konz. HCl wurde bei Wasserbadtemperatur das hellgraue Sn-Doppelsalz des 4,5-Aminooxyhydrophenanthrenchinons erhalten. Durch Zerlegung seiner wss. Lsg. mit H_2S u. Eindampfen des SnS-Filtrates schied sich das *4,5-Aminooxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_4O_2(NH_2)\cdot OH$, als HCl-Salz aus. Schwarzes Pulver, wl. in den üblichen Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv blaugrüner Farbe. — *HCl-Salz.* Dunkelbraune, glänzende Schuppen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3733—37. 11/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius Schmidt und **Karl Bauer**, *Übergänge von der Phenanthren- in die Fluorenreihe (Studien in der Phenanthrenreihe. XVIII. Mitteilung.)*. Beim Kochen von Phenanthrenchinon mit wss. KOH oder NaOH entsteht Diphenylenglykolsäure (9-Oxyfluoren-9-carbonsäure, siehe nebenstehende Formel). In gleicher Weise haben die Vff. jetzt aus nitrierten und bromierten Phenanthrenchinonen die entsprechenden Diphenylglykolsäuren erhalten. Diese liefern meist durch Einw. von Acetanhydrid bei Ausschluſs der Luft unter CO_2-Abspaltung die Acetylverb. des entsprechenden Fluorenalkohols, beim Kochen mit Acetanhydrid, W. oder Alkalien in Ggw. von Luft unter CO_2-Abspaltung und gleichzeitiger Oxydation das entsprechende Fluorenketon (Fluorenon). Auſser der Darst. unbekannter Fluorenverbb. ermöglichten die Methoden die endgültige Konstitutionsbest. einiger bereits früher beschriebener Derivate. Die Ggw. der Nitrogruppen und wahrscheinlich auch des Br, in den Phenanthrenchinonen erleichtert die B. von Fluorenderivaten. Bei den Diphenylenglykolsäuren nimmt die Beständigkeit mit dem Vorhandensein von NO_2-Gruppen ab.



Experimentelles. Bei 20-minutenlangem Erwärmen von 4 g 2-Nitrophenanthrenchinon (SCHMIDT und AUSTIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3731; C. **1904**. I. 35) mit 400 ccm 10% KOH auf 60° und Fällung der so erhaltenen Lsg. mit verd.

H_2SO_4 wurde die *2-Nitrodiphenylenglykolsäure* (*2-Nitro-9-oxyfluoren-9-carbonsäure*), $C_{13}H_7(NO_2)(OH)\cdot COOH$, erhalten. Kleine zugespitzte, gelbbraune Prismen, F. 160 bis 161° unter Zers., wl. in W., reichlicher beim Erwärmen, zl. in Ä., Chlf., Bzl., ll. in A., Methylalkohol u. Aceton; alle Lagg. sind braun gefärbt; die Lagg. in k. Alkalien u. Alkalicarbonaten sind tief braunrot; die braunrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen zunächst smaragdgrün u. dann tief blauviolett. — Durch 20-minutenlanges Erhitzen der S. mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade unter Einleiten von H entstand die *Acetylverb. des 2-Nitrofluorenalkohols*, $C_{13}H_6(NO_2)\cdot O\cdot COCH_3$; hellgelbe Nadeln aus Eg; F. 155—156°. Beim Erhitzen der Acetylverb. mit konz. HCl wurden braungelbe, bei 129—130° schm. Nadeln erhalten, welche sich von dem Nitrofluorenalkohol durch den Mehrgehalt von 2 O-Atomen unterschieden.

Aus 4-Nitrophenanthrenchinon (SCHMITD, AUSTIN, l. c.) wurde die *4-Nitrodiphenylenglykolsäure*, $C_{14}H_9O_5N$, dargestellt; Nadeln aus h. W. oder Bzl., F. 156 bis 158°; wl. in k. W., reichlicher beim Erwärmen, ll. in Ä., A. Aceton u. Eg., wl. in Bzl. u. Chlf.; in Alkalien und Alkalicarbonaten löste sie sich mit schwach gelber Farbe; die braungelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbte sich beim Erwärmen zunächst intensiv grün, dann kornblumenblau. — Ag-Salz. Gelblichrote Kristalle; zers. sich beim Erwärmen mit der Mutterlauge. — Pb-Salz. Hellgelbe Kristalle. — Cu-Salz. Hellgrüne Kristalle. — *Acetylverb. des 4-Nitrofluorenalkohols*, $C_{15}H_{11}O_4N$, durch Kochen der S. mit Acetanhydrid im H-Strome gewonnen; Blättchen aus wenig A., F. 112—113°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit rauch. HCl gab die Acetylverb. eine *Verb.* $C_{13}H_9O_4N$, die aus A. in gelblichen Nadeln vom F. 105—107° kristallisierte. — Beim Kochen der wss. Lsg. der Glykolsäure schieden sich gelbe Flocken ab. Durch ihre fraktionierte Kristallisation aus sd. Eg. wurde zunächst in geringer Menge die *Verb.* $C_{26}H_{14}O_5N_2$ in goldgelben, swl. Nadeln vom F. 300° isoliert. Beim Einengen ihrer Mutterlaugen wurde dann das bei 173 bis 174° schm. *Nitrofluorenon*, $C_{13}H_7O\cdot NO_2$, erhalten; seine schmutziggrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen schmutzigbraun. — *Oxim*, $C_{13}H_8O_3N_2$. Dunkelgrüne Nädelchen, F. 255—256° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{10}O_3N_4$. Braunes Pulver, schm. nicht bis 350°.

Das 2,7-Dinitrophenanthrenchinon (SCHMIDT u. KÄMPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3738; C. **1904**. I. 36) ging beim Schütteln mit KOH in eine grüne M. über; beim Fällen der Lsg., in der diese suspendiert war, mit verd. H_2SO_4 u. Digerieren des ausgeschiedenen braunen Nd. mit 20%ig. Na_2CO_3-Lsg. blieb ein gelbgrünes Prod., wahrscheinlich *2,7-Dinitrophenanthrenchinhydron*, ungelöst, das an der Luft leicht in *2,7-Dinitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_6O_6N_2$, überging. Aus dem alkal. Filtrate wurde durch verd. H_2SO_4 die *2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure*, $C_{13}H_6(NO_2)_2(OH)\cdot COOH$, in Nädelchen erhalten, die sich bei ca. 130° rotbraun, bei weiterem Erhitzen dunkler färbten und bei ca. 280° unter Gasentw. schm. In k. W. wl.; in Ä., Eg., Bzl., Chlf. swl.; in A. u. Aceton ll.; die schwach gelben Lagg. färben sich an der Luft intensiv rotgelb. Die braungelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen tief braun; die Lsg. in verd. NaOH färbt sich an der Luft gelb unter Abscheidung gelber Flocken. — Ag-Salz, hellgelb; wird rasch mißfarbig u. zers. sich. — *Acetylverb. des 2,7-Dinitrofluorenalkohols*, $C_{13}H_7(NO_2)_2\cdot O\cdot COCH_3$. Glänzende, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 244°; zers. sich bei 247° unter Gasentw.; swl. in Ä., A., Eg., leichter in Aceton, Bzl. u. Chlf. — Der *2,7-Dinitrofluorenalkohol*, $C_{13}H_7(NO_2)_2\cdot OH$, durch Erhitzen des Acetylderivats mit rauch. HCl gewonnen, kristallisierte aus A. in Nadeln vom F. 212° u. ging beim Liegen an der Luft in feuchtem Zustande in das *2,7-Dinitrofluorenon*, $C_{13}H_6O(NO_2)_2$ (G. SCHULTZ, LIEBIGs Ann. **203**. 103, KERP, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 232; C. **96**. I. 598; vgl. auch nachfolg. Ref.) über. — Letztere Verb. entstand beim Kochen der 2,7-Dinitrodiphenylenglykolsäure mit W. oder beim Erwärmen derselben mit Acetanhydrid unter Einleiten von Luft oder O;

gelbe, bei 290° schm. Nadeln aus Eg. — *Oxim*, $C_{13}H_7O_5N_3$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. ca. 285—286° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{13}O_4N_4$. Dunkelrote, glänzende Prismen, F. 263—264° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_9O_5N_5$. Hellgelbe Nadeln aus A., schm. nicht bis 350°.

Die *4,5-Dinitrodiphenylenglykolsäure*, $C_{14}H_8O_7N_2$, aus dem 4,5-Dinitrophenanthrenchinon (SCHMIDT u. KÄMPF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3739; C. **1904**. I. 37) erhalten, bildete bräunlichgelbe Nadeln u. schm. bei ca. 140° unter Zers., wl. in W. u. Bzl.; zl. in Ä., A., Methylalkohol, Chlf., sll. in Aceton; die hellgelben Lsgg. färben sich an der Luft rotgelb, l. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. Beim Erhitzen der wss. Lsg. zers. sich die S. unter Abscheidung gelber Flocken. Die rotgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen tief purpurrot. — *Acetylverb. des 4,5-Dinitrofluorenalkohols*, $C_{15}H_{10}O_6N_2$. Nadeln aus Eg., F. 220—221°. — *4,5-Dinitrofluorenalkohol*, $C_{13}H_8O_5N_2$. Nadeln aus A., F. 201—202°; zwl. in organischen Lösungsmitteln; die blutrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen kirschrot. — Das *4,5-Dinitrofluorenon*, $C_{13}H_6O_5N_2$, schied sich bei ½-stdg. Kochen der Glykolsäure mit Acetanhydrid in gelben, wl. Nadeln aus; färbte sich von 330° ab dunkel und schm. nicht bis 350°; die rotgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen tief purpurrot. — *Oxim*, $C_{13}H_7O_5N_3$. Braungelbe Nadeln aus A., F. 267 bis 268°. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{13}O_4N_4$. Ziegelrote Nädelchen, F. 241° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_9O_5N_5$. Hellgelbe Nadeln, F. 288° unter Zers.

Beim Erwärmen von 2-Bromphenanthrenchinon (J. SCHMIDT und JUNGHANS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3558; C. **1904**. II. 1400) mit 10%ig. KOH auf 80—90° wurde die *2-Bromdiphenylenglykolsäure*, $C_{13}H_7Br(OH)\cdot COOH$, erhalten. Nadeln, F. 213° unter Zers.; sll. in Ä., A., Methylalkohol, Eg. u. Chlf., wl. in Bzl., swl. in k. W.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen intensiv blaugrün. — *Acetylverb. des 2-Bromfluorenalkohols*, $C_{13}H_6Br\cdot O\cdot COCH_3$. Farnkrautähnliche Gebilde aus A., F. 70—72° nach vorherigem Erweichen, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *2-Bromfluorenalkohol*, $C_{13}H_8Br\cdot OH$. Nadeln aus verd. A., F. 100 bis 102°. — Bei ½-stg. Kochen des 2-Bromphenanthrenchinons mit 10%ig. KOH entstand das *2-Bromfluorenon*, $C_{13}H_7OBr$ (s. übernächstes Ref.). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 134°; zl. in Ä., A., Methylalkohol, Eg., sll. in Chlf. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit schmutzigbrauner Farbe. — *Oxim*, $C_{13}H_8ONBr$. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 194—195°. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{13}N_2Br$. Ziegelrote Nädelchen, F. 148°. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{10}ON_3Br$. Gelbe Flocken aus h. A., F. ca. 235°.

Beim Digerieren von 2,7-Dibromphenanthrenchinon (SCHMIDT, JUNGHANS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3567; C. **1904**. II. 1402) mit 20%ig. KOH auf dem Wasserbade wurde die *2,7-Dibromdiphenylenglykolsäure*, $C_{14}H_8O_3Br_2$, erhalten; Nädelchen, F. ca. 280° unter Gasentw. — Beim ½-stdg. Kochen des 2,7-Dibromphenanthrenchinons mit 10% KOH, Waschen des unl. Rückstandes mit W., Auskochen desselben mit Eg. u. Einengen der filtrierten Lsg. schied sich das *2,7-Dibromfluorenon* (*β-Dibromfluorenon*), $C_{13}H_6OBr_2$ (HOLM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1081; WERNER u. EGGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3029; C. **1904**. II. 1225; vgl. auch das übernächste Ref.) in gelben, bei 202° schm. Nadeln ab. — *Oxim*, $C_{13}H_7ONBr_2$. Hellgelbe Nädelchen aus Alkohol, F. 235° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{12}N_2Br_2$. Orangerote, glänzende Nadeln, F. 192—193°. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_9ON_3Br_2$. Hellgelbe Nädelchen, zers. sich vom F. 240° ab, ohne bis 350° zu schm.

Über das für die folgenden Versuche verwendete *2-Brom-7-nitrophenanthrenchinon* soll in nächster Zeit ausführlich berichtet werden. Es gab beim Erhitzen mit KOH auf dem Wasserbade die *2-Brom-7-nitrodiphenylenglykolsäure*, $C_{14}H_8O_5NBr$. Rotbraunes Pulver; zers. sich von ca. 160° an, schm. bei 230° unter Gasentw.; wl. in Methylalkohol, A., Ä., Chlf., swl. in Bzl.; die rotbraune Lösung in konz. H_2SO_4 wurde beim Erwärmen violett. — Bei ½-stdg. Kochen des Bromnitrophenanthren-

chinons mit 10%ig. KOH u. Ausziehen des gebildeten braunen Prod. mit Eg. wurde das *2-Brom-7-nitrofluorenon*, $C_{13}H_6OBr\cdot(NO_2)$, dargestellt. Dieselbe Verbindung entstand bei 3-stg. Erwärmen des Chinons mit konz. HNO_3 (D. 1,45) auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 230° nach vorherigem Erweichen, swl. in Ä., A., Methylalkohol, Eg., Bzl., leichter in Chlf.; beim Erwärmen der schwach rotgelben Lsg. in konz. H_2SO_4 vertieft sich die Färbung. — *Oxim*, $C_{13}H_7O_3N_2Br$. Gelbe Warzen aus A., F. 249° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{12}O_2N_3Br$. Rote Nadeln, F. 245° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_9O_3N_4Br$. Hellgelbe Nädelchen, schm. nicht bis 350°.

Bei ½-stdg. Erwärmen von 10 g Phenanthrenchinon mit 1000 ccm 10%ig. KOH auf 80° wurde die *Diphenylenglykolsäure* (Formel s. Einleitung) in gelben, bei 162° schm. Blättern erhalten, welche beim Kochen mit W. nicht verändert wurden. Beim Kochen mit Acetanhydrid ging die S. in eine wahrscheinlich stereoisomere *Verb.* $C_{14}H_{10}O_2$ über, die in Nadeln vom F. 212° kristallisierte u. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln weniger l. als die S. vom F. 162° war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3737—57. 25/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius Schmidt u. **Karl Bauer**, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Fluorenon und die Abkömmlinge der entstehenden Nitroderivate.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Da die Darst. der Nitrofluorenone aus den entsprechenden Phenanthrenchinonverbb. wenig befriedigende Resultate lieferte, haben die Vff. die direkte Nitrierung des Fluorenons durch HNO_3 untersucht. — Beim Stehen des Fluorenons (GRAEBE, LIEBIGS Ann. **279**. 257; C. **1904**. II. 475) mit konz. HNO_3 (D. 1,45) bei 0° wurde das *Fluorenonnitrat*, $C_{13}H_8O\cdot HNO_3$ (vgl. dazu KEHRMANN u. MATTISON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 343; C. **1902**. I. 590) als rotgelbe M. erhalten, die sich beim Liegen an Luft oder durch Einw. von W. in Fluorenon und HNO_3 spaltete. — Beim 3-stdg. Kochen des Fluorenons mit roter rauchender HNO_3 (D. 1,52) entstand das *2,7-Dinitrofluorenon* (G. SCHULTZ, LIEBIGS Ann. **203**. 104), $C_{13}H_6O(NO_2)_2$; gelbe Nadeln aus Eg., F. 290°. — 2-stdg. Kochen des Fluorenons mit einem Gemisch von roter rauchender HNO_3 und konz. H_2SO_4 führte zum *2,6,7-Trinitrofluorenon*, $C_{13}H_5O(NO_2)_3$. Hellgelbe, glänzende Nadeln aus Eg., F. 180—181°; sl. in Ä., A., Eg.; sll. in Bzl., Chlf., Aceton, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — Dieselbe Verb. entstand bei der Nitrierung des 2,7-Dinitrofluorenons. — Durch Kochen mit einer 1%ig. wss. $KMnO_4$-Lsg. wurde das mit konz. H_2SO_4 und W. zu einer Paste angeriebene Trinitroderivat zu *3,4-Dinitrobensoesäure*, $C_6H_3(NO_2)_2\cdot COOH$, F. 165°, oxydiert. — Aus diesen beiden Rkk. ergibt sich seine Konstitution. — *Oxim*, $C_{13}H_6O_7N_4$. Fast farblose Nädelchen; F. 260° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{11}O_6N_5$. Glänzende, violette Blättchen, F. 276° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_8O_7N_6$. Hellgelbe M., F. 299° unter Zers. — Durch Eintragen von 12 g Sn in die auf dem Wasserbade erwärmte Suspension von 5 g Trinitrofluorenon in 75 ccm rauchender HCl, Zerlegung des Sn-Salzes mit H_2S u. Eindampfen des SnS-Filtrates wurde das *Chlorhydrat des 2,6,7-Triaminofluorenalkohols*, $C_{13}H_6(NH_2)_3\cdot OH\cdot 3HCl$, als schwach rötliche, blätterige M. erhalten, die bis 360° nicht schm. u. in W. ll., in A. unl. war. — *Pikrat*, $C_{13}H_{13}ON_3\cdot 3C_6H_3O_7N_3$. Gelber Nd., zers. sich von 175° an allmählich. — Versetzt man die konz. wss. Lsg. des Chlorhydrats mit einer wss. Lsg. von $NaHCO_3$, so fällt eine schwach rosa gefärbte Verb., die beim Filtrieren u. Auswaschen in eine grünbraune M., das *2,6,7-Triaminofluorenon*, $C_{13}H_5O(NH_2)_3$, übergeht; F. 198° unter Zers.; zers. sich beim Trocknen unter NH_3-Entw. — *Chlorhydrat.* Schwarze Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3758—63. 25/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Julius Schmidt u. **Karl Bauer**, *Über die Einwirkung von Brom auf Fluoren*

und Fluorenon. (Vgl. dazu zweitvorstehendes Ref.) Durch Bromierung des Fluorens in sd. Chlf.-Lsg. wurde bei Ausschluſs des direkten Sonnenlichtes das *2,7-Dibromfluoren* (*β-Dibromfluoren*, FITTIG u. SCHMITZ, LIEBIGs Ann. **193**. 137), $C_{13}H_8Br_2$, in Tafeln vom F. 164° erhalten. — Mit CrO_3 lieferte das Dibromid in Eg.-Lsg. das *2,7-Dibromfluorenon*. — Beim Kochen einer Chlf.-Lsg. von 10 g Fluoren mit einer Lsg. von 39 g Br in dem gleichen Lösungsmittel entstand bei Einw. des direkten Sonnenlichtes das *2,6(?),7-Tribromfluoren*, $C_{13}H_7Br_3$. Nadeln aus A., F. 200°. — Bei der Oxydation der Eg.-Lsg. des Tribromids mit einer konz. wss. CrO_3-Lsg. bildete sich das *2,6(?),7-Tribromfluorenon* (s. u.). — Bei der Einw. von Br auf eisgekühltes Fluorenon wurde *Fluorenondibromid*, $C_{13}H_8O \cdot Br_2$ (vgl. dazu SCHMIDT u. JUNGHANS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3556; C. **1904**. II. 1400) gebildet, ließ sich jedoch nicht in reinem Zustande isolieren, da neben dem Additionsprod. gleichzeitig Br-Substitutionsprodd. entstanden. — Das *2-Bromfluorenon*, $C_{13}H_7BrO$ (Nadeln, F. 134°), wurde durch 12-stdg. Erhitzen von 5 g Fluorenon, 50 ccm W. und 6,7 g Br im Rohr auf 100°, das *2,7-Dibromfluorenon*, $C_{13}H_6Br_2O$, aus 3 g Fluorenon, 50 ccm W. und 6,7 g Br durch 10-stdg. Erhitzen auf 150—160° erhalten. — Durch 3-stdg. Erhitzen von 2,7-Dibromfluorenon mit 50 ccm W u. 9 g Br auf 160—170° wurde das *2,6(?),7-Tribromfluorenon*, $C_{13}H_5Br_3O$, (s. o.) dargestellt. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 180—181°, ll. in Bzl. und Chlf.; weniger l. in Eg., Ä., A. und Methylalkohol; beim Erwärmen in konz. H_2SO_4 mit schmutzigbrauner Farbe l. — *Oxim*, $C_{13}H_6ONBr_3$. Hellgelbe Nädelchen, F. 243° unter Zers. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{11}N_2Br_3$. Orangegelbe Nädelchen, F. 227° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_9ON_3Br_3$. Hellgelbe Nädelchen, die bei 350° noch nicht schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3764—68. 25/11. [2/11.] 1905. Stuttgart. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

C. Liebermann und **S. Lindenbaum**, *Berichtigung zu unserer Abhandlung: „Über einige mesophenylierte Derivate des Anthracens."* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1799; C. **1905**. I. 1648.) Die von den Vff. aus *Phenylanthronchlorid* oder *Phenyloxanthranol* und *Phenol* dargestellte und als *9,10-Diphenoxy-9-phenylanthranolhydrür-(10)* (Formel I.) aufgefaſste Verb. ist als *9-Oxyphenyl-9-phenylanthron-(10)* (Formel II.) erkannt worden. Das zugehörige *Acetylderivat* ist demgemäſs *Acetoxy-*

I. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ O \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $OC\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$

phenylphenylanthron (Formel III.). Analog ist das früher e*9,10-Di-o-kresoxy-9-phenylanthranolhydrür-(10)* nunmehr als *9-o-Oxytolyl-9-phenylanthron-(10)* (Formel IV.) zu

III. $OC\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ IV. $OC\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_3(CH_3) \cdot OH \end{matrix}$

formulieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3802—4. 25/11. [13/11.] 1905.) PRAGER.

A. Guyot u. **Ch. Staehling**, *Beitrag zur Kenntnis der γ-substituierten Anthracenderivate.* (Vgl. HALLER u. GUYOT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 795. 979; **33**. 375; C. **1904**. II. 529. 1137; C. **1905**. I. 1325). Vff. haben den Einfluſs studiert, welchen der Eintritt von CH_3-, OH- u. $N(CH_3)_2$-Gruppen in das Mol. des s. γ-Dihydroxy-γ-diphenyldihydroanthracens $(OH)(C_6H_5)C\!<\!(C_6H_4)_2\!>\!C(OH)(C_6H_5)$, oder die Substitution einer oder beider Phenylgruppen durch andere aliphatische oder aromatische Radikale auf die Gesamteigenschaften dieses Diols ausübt. Es ergab sich, daſs die Eigenschaften des erwähnten Diols erhalten bleiben, bezw. noch verstärkt werden in den Methylhomologen des Diols und in denjenigen Derivaten, welche durch Substitution einer oder beider Phenylgruppen durch Naphtylreste entstehen. Werden dagegen eine oder beide Phenylgruppen durch Alkylradikale ersetzt, so ent-

stehen Verbindungen von ganz anderen Eigenschaften. Die Einführung auxochromer Amino- oder Hydroxylgruppen endlich bringt die charakteristischen Eigenschaften des Diols völlig zum Verschwinden und führt zur B. von Farbstoffen, welche den Triphenylmethanfarbstoffen ähnlicher sind, als den Anthracenfarbstoffen.

I. Homologe des γ-Dihydroxy-γ-diphenyldihydroanthracens und Derivv. *Methyl-2-diphenyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen*, $C_{27}H_{22}O_2 = C_6H_4<[C(OH)(C_6H_5)]_2>C_6H_3 \cdot CH_3$, durch mehrstündige Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf β-Methylanthrachinon in sd. benzoläth. Lsg., farblose, durchscheinende, anscheinend kubische Kristalle, F. 240°, swl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv indigoblauer Farbe. Besitzt in saurer Lsg. die Eigenschaft, unter Übergang in den korrespondierenden Anthracen-KW-stoff als Oxydationsmittel zu wirken und die Fähigkeit, Kondensationsprodd. und Äther zu bilden. In der Mutterlauge dieses Diols findet sich eine geringe Menge des *Methyl-2-phenyl-9-oxanthranols*, $C_{21}H_{16}O_2 = CO<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3 \cdot CH_3\end{matrix}>C(OH)(C_6H_5)$, von HEMILIAM, F. 198°, l. in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe, welches in guter Ausbeute durch Eintropfenlassen einer stark verd. äth. Phenylmagnesiumbromidlösung in eine sd. benzoläth. Suspension von überschüssigem Methylanthrachinon erhalten werden kann. Das isomere Methyl-3-phenyl-9-oxanthranol bildet sich hierbei nicht. Das Methyl-2- u. das Methyl-3-phenyl-9-oxanthranol gehen bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in das Methyl-2-diphenyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen über. — *Methyl-2-diphenyl-9,10-dichlor-9,10-dihydroanthracen*, $C_{27}H_{20}Cl_2 = C_6H_4<[C(Cl)(C_6H_5)]_2>C_6H_3 \cdot CH_3$, durch Sättigen einer sd. Benzollsg. des Diols mit HCl-Gas, farblose, durchscheinende Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 148° unter HCl-Entw., sll. in Bzl., swl. in PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe, gleicht in Bezug auf Oxydationswrk. und Kondensationsfähigkeit dem Diol. — *Methyl-2-diphenyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{29}H_{26}O_2 = C_6H_4<[C(OCH_3)(C_6H_5)]_2>C_6H_3 \cdot CH_3$, auf Zusatz einiger Tropfen Mineralsäure zu einer sd. Lsg. des Diols in Methylalkohol, weifses Kristallpulver aus Bzl. + Methylalkohol, F. 169°, in KW-stoffen weit leichter, in Alkoholen schwerer l., als das Diol selbst, l. in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe, liefert die gleichen Oxydations- u. Kondensationsprodd. wie das Diol. — *Methyl-2-diphenyl-9,10-diäthoxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{31}H_{30}O_2$, kleine weifse Kristalle, F. 183,5°.

Methyl-2-diphenyl-9,10-anthracen, $C_{27}H_{20} = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(C_6H_5)\end{matrix}>C_6H_3 \cdot CH_3$, bildet sich in allen Fällen, wo das Diol als Oxydationsmittel auftritt oder in saurer Lsg. mit Reduktionsmitteln in Berührung kommt, z. B. durch Einw. von Zinkstaub auf eine sd. essigsaure Diollsg., gelbgrüne, stark dichroitische Kristalle aus Bzl. + A., F. 213°, swl. in A., Ä. u. Eg., ll. in Bzl. und CS_2; die meisten Lsgg. fluoreszieren prächtig violettblau. Regeneriert bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ das Diol und geht bei der Reduktion mittels Na-Amalgam in alkoh. Lsg. in das *Methyl-2-diphenyl-9,10-dihydro-9,10-anthracen*, $C_{27}H_{22} = C_6H_4<(CH \cdot C_6H_5)_2>C_6H_3 \cdot CH_3$, farblose, an der Luft rasch grün dichroitisch werdende Nadeln aus Eg., F. 179°, ll. in dem meisten Lösungsmitteln, über. Letztere Verb. regeneriert bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg. gleichfalls das Diol. — Durch Kondensation des Diols mit 2 Mol. Dimethylanilin in sd. Eg.-Lsg. entsteht ein Gemisch aus gleichen Teilen *cis-* u. *trans-Methyl-2-tetramethyldiaminodiphenyl-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{43}H_{40}N_2 = C_6H_4<\{C(C_6H_5)(C_6H_4N[CH_3]_2)\}_2>C_6H_3 \cdot CH_3$, welches durch fraktionierte Kristallisation leicht getrennt werden kann. Die cis-Verb., F. 312°, ist in den Lösungsmitteln, vor allem in Ä. swl., die trans-Verb., F. 147°, ll. Beide Verbb., weifse Kristallpulver, bilden mit Mineralsäuren in wss. Lsg. unbeständige Salze, kristallinische Chlorplatinate (die cis-Verb. auch ein kristallinisches Pikrat) und sind in

konz. H_2SO_4 farblos l. In der Mutterlauge findet sich in sehr geringer Menge ein Zwischenglied dieser Kondensation von der Zus. $C_{35}H_{31}ON$, welches als Hauptprod. der Rk. erhalten werden kann, wenn man die Kondensation unterhalb 100° in Ggw. eines Diolüberschusses ausführt und nur so lange Dimethylanilin tropfenweise zusetzt, bis eine Probe sich mit konz. H_2SO_4 nicht mehr blau, sondern lebhaft orange färbt. Durch Kristallisation aus salzsäurehaltigem A. wurden zwei verschieden l., kristallinische Verbb. vom F. 155°, bezw. 125° erhalten, die ebensowohl 2 Isomere, $(C_6H_5)[C_6H_4N(CH_3)_2]C<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3\cdot CH_2\end{matrix}>C(OH)(C_6H_5)$, als auch ein Isomeres und dessen Äthyläther vorstellen können.

α-Dinaphtyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen, aus α-Naphtylmagnesiumbromid u. Anthrachinon, $C_{34}H_{24}O_2 = (OH)(C_{10}H_7)C<(C_6H_4)_2>C(OH)(C_{10}H_7)$, farblose, durchscheinende Kristalle aus sd. Toluol, die 1 Mol. Kristalltoluol enthalten, zwl. in den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eg., Essigester und Toluol, l. in konz. H_2SO_4 mit malachitgrüner, in der Hitze in Braun u. Schmutzigviolett übergehender und dann verschwindender Farbe, besitzt dem vorhergehenden Diol analoge oxydierende Eigenschaften. In der Mutterlauge findet sich in geringer Menge das *α-Naphtyloxanthranol*, $C_{24}H_{16}O_2 = CO<(C_6H_4)_2>C(OH)(C_{10}H_7)$, gelbliche Kristalle, F. 237°, kristallisiert aus Bz. mit 1 Mol. Kristallbzl., l. in konz. H_2SO_4 mit ziegelroter Farbe. Letztere Verb. entsteht als Hauptprod. bei tropfenweiser Einw. einer stark verd. äth. α-Naphtylmagnesiumbromidlsg. auf eine benzoläth. Lsg. von überschüssigem Anthrachinon; durch Einw. von Naphtylmagnesiumbromid geht sie in das obige Dinaphtyldiol über. — *Dinaphtylanthracen*, $C_{34}H_{22}$, durch Reduktion des korrespondierenden Diols mittels Zink u. Essigsäure, gelbliche Kristalle, löslich in Benzol mit intensiver violetter Fluoreszenz; regeneriert bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig das Diol. — *Dinaphtyl-9,10-monochloranthracen*, $C_{34}H_{21}Cl = C_6H_4<\begin{matrix}C\cdot C_{10}H_7\\|\\C\cdot C_{10}H_7\end{matrix}>C_6H_3Cl$ (die Stellung des Cl im Mol. ist unsicher), durch Sättigen einer sd. Benzollsg. des Dinaphtyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracens mit HCl-Gas unter intermediärer B. des in der Hitze unbeständigen n. Dichlorwasserstoffesters, grünlichgelbe Kristalle, F. 266°, ll. in Bzl., löslich in konz. H_2SO_4 ohne merkliche Färbung.

Phenylnapthyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen, $C_{30}H_{22}O_2 = (C_{10}H_7)(OH)C<(C_6H_4)_2>C(OH)(C_6H_5)$, aus Naphtylmagnesiumbromid u. Phenyloxanthranol oder aus Phenylmagnesiumbromid und Naphtyloxanthranol, anscheinend kubische, an der Luft rasch verwitternde Kristalle aus Bzl., F. 220°, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, ist wie die beiden vorhergehenden Diole ein energisches Oxydationsmittel, läfst sich leicht kondensieren und ätherifizieren. — *Phenylnaphtyl-9,10-dichlor-9,10-dihydroanthracen*, $C_{30}H_{20}Cl_2 = (C_{10}H_7)(Cl)C<(C_6H_4)_2>C(Cl)(C_6H_5)$, durch Sättigen einer Benzollsg. des letztgenannten Diols mit HCl-Gas, farblose, durchscheinende Prismen aus Bzl., die ein Mol. Kristallbzl. enthalten, F. 160°, gleicht im übrigen dem Diol. — *Phenylnaphtyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{32}H_{26}O_2 = (C_{10}H_7)(OCH_3)C<(C_6H_4)_2>C(OCH_3)(C_6H_5)$, auf Zusatz von einigen Tropfen HCl zu einer gesättigten sd. Lösung des Diols in Methylalkohol, kleine, glänzende Kristalle, F. 230°. Das korrespondierende Diäthoxyderivat, $C_{34}H_{30}O_2$, bildet farblose Kristalle vom F. 239°. — *Phenylnaphtyl-9,10-anthracen*, $C_{30}H_{20} = C_6H_4<\begin{matrix}C\cdot C_{10}H_7\\|\\C\cdot C_6H_5\end{matrix}>C_6H_4$, durch Reduktion des Diols mittels Zn u. Eg., mkr. gelbe Kristalle, F. 229°, ll. in Bzl., swl. in A. u. Eg. mit schön violetter Fluoreszenz. — *Phenylnaphtyl-9,10-dihydro-9,10-anthracen*, $C_{30}H_{22} = C_{10}H_7\cdot CH<(C_6H_4)_2>CH\cdot C_6H_5$, durch Einw. von Na-Amalgam auf die vorhergehende Verb. in Ggw. von A., weifse, stark glänzende Nadeln, die sich an

der Luft allmählich dichroitisch violett färben, F. 225°, regeneriert bei der Oxydation mittels $K_2Cr_2O_7$ u. Eg. das Diol. — *Tetramethyldi-p-aminodiphenyl-9,10-phenylnaphtyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{46}H_{40}N_2$, durch Einw. von Dimetbylanilin auf eine essigsaure Diollsg., farbloses Kristallpulver, F. 260°, farblos l. in konz. H_2SO_4. Eine Isolierung der beiden Stereoisomeren konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1104—21. 5/11. 1905.) DÜSTERB.

A. Guyot u. Ch. Staehling, *Beitrag zur Kenntnis der γ-substituierten Anthracenderivate.* (Forts. von vorsteh. Ref.) II. Die γ-Alkylderivate des Dihydroanthracens. *Dimethyl-,9,10-diol-9,10-dihydroanthracen*, $C_{16}H_{16}O_2$ = $(OH)(CH_3)\cdot C<(C_6H_4)_2>C(CH_3)(OH)$, aus Magnesiummethyljodid und Anthrachinon, farblose, durchscheinende Prismen aus Holzgeist, die an der Luft rasch verwittern, das letzte Mol. Kristallholzgeist aber erst im Vakuum bei 100° verlieren, F. 181°, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner, allmählich in Gelb übergehender Farbe. Die Hydroxyle werden mit der größten Leichtigkeit durch die Alkohole in Ggw. einer Spur von HCl ätherifiziert. Eine charakteristische Eigenschaft dieser γ-Alkylderivate, durch die sie sich von den l. c. beschriebenen Verbb. unterscheiden, ist ihre außerordentlich große Neigung, W. abzuspalten. Infolgedessen muß bei der Darst. des Dimethyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracens ein Überschuß von Methylmagnesiumjodid vermieden und die Zers. des Reaktionsprod. mit Eis und äußerst schwach angesäuertem W. vorgenommen werden. — *Dimethyl-9,10-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen*, $C_{18}H_{20}O_2$, auf Zusatz von 1 Tropfen schwach salzsäurehaltigen Methylalkohols zu einer konz. h. methylalkoh. Lsg. des Diols, feine Nadeln, F. 197°, l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe. Spaltet äußerst leicht Holzgeist ab, z. B. durch einfaches Trocknen im Vakuum bei 100° oder durch Zusatz von mehr HCl zur Diollsg.

Erhitzt man das oben genannte Diol (oder dessen Methyläther) mehrere Tage auf 70° oder kocht es mit Eg. oder versetzt seine Lsg. in Eg., A. oder Bzl. mit einem Tropfen HCl oder H_2SO_4 oder erhitzt es im Rohr mit Essigsäureanhydrid, oder endlich wendet man bei seiner Darst. einen sehr großen Überschuß von CH_3MgJ an, so bilden sich gelbgefärbte Dehydratationsprodd. — *Methyl-9-ol-9-methen-10-dihydroanthracen*, $C_{16}H_{14}O$ = $CH_2:C<(C_6H_4)_2>C(OH)(CH_3)$, durch Kochen der Eg.-Lsg. des Diols, kanariengelbes, kristallinisches Pulver, F. 223°, wl. in allen organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit hellgelber Farbe. — *Methyl-9-methoxy-9-methen-10-dihydroanthracen*, $C_{17}H_{16}O$, durch Erhitzen des Dimethyläthers des Diols im Vakuum auf 100°, blaßgelbe Nadeln aus Bzl. + Holzgeist, ll. in Bzl., swl. in A. — Durch Erhitzen einer Lsg. des Diols in Essigsäureanhydrid im Rohr auf 250° bildet sich ein zweites *Dehydratationsprod.* von der Zus. $C_{36}H_{24}O$, kanariengelbes, mikrokristallinisches Pulver, zers. sich oberhalb 330°, ohne zu schm., außerordentlich swl. in allen Lösungsmitteln.

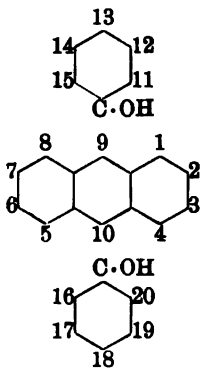
Methyl-10-phenyl-9-methoxy-9-ol-10-dihydroanthracen, $C_{22}H_{20}O_2$ = $(CH_3)(OH)\cdot C<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)(OCH_3)$, durch Einw. von CH_3MgJ auf den Methyläther des Phenyloxanthranols, weiße Nadeln aus Bzl. + A., F. 201°, l. in konz. H_2SO_4 mit malachitgrüner Farbe. — *Methyl-10-phenyl-9-äthoxy-9-ol-10-dihydroanthracen*, $C_{23}H_{22}O_2$, farblose Kristalle, F. 176°, in konz. H_2SO_4 ebenfalls mit grünen Farbe l. — *Phenyl-9-acetoxy-9-methen-10-dihydroanthracen*, $C_{23}H_{18}O_2$ = $CH_2:C<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)\cdot(OCOCH_3)$, durch Kochen der Eg.-Lsg. eines der beiden vorhergehenden Äther während einiger Minuten, gelbe, schön grün fluoreszierende Nadeln, F. 221°, liefert bei der Oxydation durch $K_2Cr_2O_7$ in Eg.-Lsg. oder bei längerer Einw. von alkoh. Kalilauge Phenyloxanthranol, im letzteren Falle gemischt mit dem Methylphenyldiol, $(OH)(CH_3)C<(C_6H_4)_2>C(OH)(C_6H_5)$. Bei der Verseifung in essigsaurer Lsg. durch einige Tropfen HCl geht das Phenyl-9-acetoxy-9-methen-10-dihydroanthracen in *Phenyl-9-ol-9-methen-10-dihydroanthracen*, $C_{21}H_{16}O$ = $CH_2:C<(C_6H_4)_2>C(OH)\cdot$

(C_6H_5), gelbe Kristalle, F. 132°, ll. in h. Bzl., über. Die gleiche Verb. bildet sich auf Zusatz einiger Tropfen HCl zur sd. Eg.-Lsg. des Methyl-10-phenyl-9-methoxy-9- oder -äthoxy-9-ol-10-dihydroanthracens. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1144—52. 20/11. 1905.) DÜSTERBEHN.

A. Guyot u. **Ch. Staehling**, *Beitrag zur Kenntnis der γ-substituierten Anthracenderivate.* (Forts. von vorsteh. Ref.) III. Die sich vom s. γ-Dihydroxy-γ-diphenyldihydroanthracen ableitenden Farbstoffe. (Vgl. HALLER und GUYOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 606; C. **1903**. II. 1180.) Diese neuen Körper, deren bekanntester Vertreter das Phtalgrün ist, besitzen keine oxydierenden Eigenschaften mehr, lösen sich in konz. H_2SO_4 ohne charakteristische Färbung, verbinden sich nicht mit Aminen und Phenolen, wohl aber mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin und bilden bei der Reduktion Leukoderivate vom Typus:

$$(C_6H_4R)(OH)C<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3N(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot C_6H_4N(CH_3)_2.$$

Einige dieser Farbstoffe ziehen auf Metallbeizen und färben intensiv aus, ohne jedoch bis jetzt technisches Interesse zu besitzen. — Die C-Atome des diesen Farbstoffen zugrunde liegenden Diols numerieren Vff. in nebenstehender Weise. —



Tetramethyldiamino-3,13-dimethyl-18,19-diol-9,10-dihydroanthracen, $C_{32}H_{34}O_2N_2$, aus Tetramethyldiaminophenyloxanthranol und o-Xylol in Ggw. von konz. H_2SO_4, weifses Kristallpulver, F. 185°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, vor allem in Bzl. und dessen Homologen, bildet mit Mineralsäuren braunrote Salze, welche Wolle und mit Tanninbrechweinstein gebeizte Baumwolle braungelb färben. *Hydroxylaminverb.*, $C_{32}H_{33}ON_3$, weifse Kristalle, F. 246°. *Phenylhydrazinverb.*, $C_{38}H_{38}N_4$, gelber, anfangs amorpher, später kristallinisch werdender Nd., F. 236°. — *Tetramethyldiamino-3,13-äthyl-18-diol-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{32}H_{34}O_2N_2$, aus Tetramethyldiaminophenyloxanthranol u. Äthylbenzol in Ggw. von konz. H_2SO_4, weifses Kristallpulver, F. 163°. *Hydroxylaminverbindung*, $C_{32}H_{33}ON_3$, weifse Kristalle, F. 221°. *Phenylhydrazinverb.*, $C_{32}H_{38}N_4$, braungelbe Kristalle, F. 215°.

Tetramethyldiamino-3,13-methoxy-18-, bezw. *-äthoxy-18-diol-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{31}H_{32}O_3N_2$, bezw. $C_{32}H_{34}O_3N_2$, sind bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 211; C. **1904**. I. 663) beschrieben worden. Das Chlorzinkdoppelsalz des ersteren bildet rote Kristalle, die Phenylhydrazinverb. kristallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. Kristallbzl. — *Tetramethyldiamino-3,13-methoxy-19-ol-10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen*, $C_{31}H_{32}O_3N_2$, durch Einw. von Zinkstaub auf die salzsaure Lsg. des korrespondierenden Diols, farblose Kristalle aus Bzl. + A., F. 246°, l. in den Säuren ohne Färbung.

Das Tetramethyldiaminophenyloxanthranol kondensiert sich in Ggw. von konz. H_2SO_4 ebenfalls mit Phenol, Pyrogallol u. Brenzkatechin, jedoch liefsen sich weder die freien Basen, noch ihre Hydroxylamin- und Phenylhydrazinverbb. in kristallinischer Form erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1152—61. 20/11. 1905.) DÜSTERBEHN.

Th. Zincke und **G. Mühlhausen**, *Über Arylaminderivate des Furfurols und deren Umwandlung in Pyridinverbindungen.* Bei der Einw. von Anilin- u. p-Toluidinchlorhydrat auf *Furfurol* hat STENHOUSE (LIEBIGs Ann. **156**. 199) violette Chlorhydrate erhalten, denen er die Formeln $C_{17}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, bezw. $C_{19}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$

zuschrieb, H. SCHIFF (LIEBIGS Ann. **201**. 355; **239**. 349) hat diese Verbb. dann später als Furyldiarylmethanderivate, z. B.:

$$C_4H_3O\cdot CH\left(C_6H_4\cdot NH_2<{}^{H}_{Cl}\right)\left(C_6H_4\cdot NH_2<{}^{H}_{OH}\right),$$

aufgefaßt. — In Wirklichkeit enthalten die Substanzen jedoch 1 Mol. H_2O weniger und sind Analoga der von ZINCKE (LIEBIGS Ann. **333**. 311; C. **1904**. II. 1145) untersuchten Spaltungsprodd. des *N*-Dinitrophenylpyridiniumchlorids, deren Entstehung wahrscheinlich durch folgende Symbole wiedergegeben ist:

$$C_4H_3O\cdot CHO + Ar\cdot NH_2 = C_4H_3O\cdot CH:N\cdot Ar + H_2O;$$
$$C_4H_3O\cdot CH:N\cdot Ar + Ar\cdot NH_2, HCl = Ar\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH:C(OH)\cdot CH:N\cdot Ar, HCl.$$

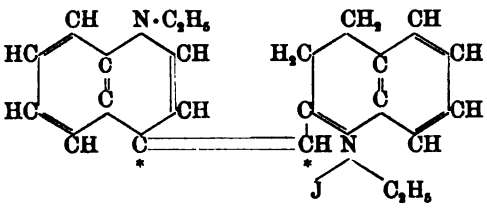
Die so unter Aufsprengung des Furfurolrings entstehenden Prodd. gehen durch Kochen mit A. oder Essigsäure unter Abspaltung eines Mol. Arylamin in *N*-Aryl-β-oxypyridiniumsalze über, welche man auch aus β-Oxypyridin nach KÖNIG (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 105; C. **1904**. I. 814) mittels Bromcyan und Arylamin synthetisieren kann. — *5-Anilinopentadiën-(2,4-)ol-(2-)al-(1-)phenylimid*, $C_{17}H_{16}ON_2$. Das nach STENHOUSE dargestellte Chlorhydrat kristallisierte aus Methyl- oder Äthylalkohol in violettroten, bläulich schimmernden Nadeln, die beim Trocknen dunkelviolett werden; aus Eg. erhielten Vff. dagegen blauschwarze, gegen 180° unter Zers. schm. Nadeln, die sich mit A. rot färbten und eine intensiv fuchsinrote Lsg. gaben. — Bromhydrat. Violettrote Nadeln aus A., die leicht in blauschwarze, kurze Prismen übergehen; letztere Modifikation kristallisiert auch aus Eg., wird aber von A. in die rote Form übergeführt; F. 165—166° unter Zers. — *5-p-Toluidinopentadiën-(2,4-)ol-(2-)al-(1-)p-tolylimidchlorhydrat*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH\cdot C(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3, HCl$. Violettrote Nadeln aus A.; blauschwarze, kurze Nadeln aus Eg., die sich mit A. rotviolett färben; F. 173—178°. — Behufs Umwandlung in die Pyridiniumverbb. wurden die Salze der (nicht in kristallisierter Form) erhältlichen Furfurolfarbbasen mit A. oder Eg. gekocht, bis die anfangs rote Farbe der Lsg. in Schmutzigbraun übergegangen war; dann wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aceton, wobei harzige MM. in Lsg. gingen, ausgekocht, bezw. mit W. extrahiert. — *N-Phenyl-β-oxypyridiniumchlorid*, $C_{11}H_{10}ONCl$. Spießse oder dicke Prismen, bisweilen auch kompakte rhomboedrische Kristalle, aus A.; F. 210—212°; ll. in W., A.; unl. in Aceton, Ä., Lg. — Pt-Salz. Wasserhaltige, orangegelbe Nadeln aus W.; F. 204—206° unter Zers. — *Bromid*, $HO\cdot C_5H_4N(C_6H_5)\cdot Br$. Nadeln aus Methylalkohol + Aceton + PAe.; F. 175°; sll. — *N-p-Tolyl-β-oxypyridiniumchlorid*, $C_{12}H_{12}ONCl$. Breite Spießse oder Nädelchen aus sehr verd. HCl; F. 210 bis 212°; schwerer l. als das Phenylderivat. — Pt-Salz. Orangegelbe, wasserhaltige Nadeln aus W.; F. 216° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3824—29. 25/11. [11/11.] 1905. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Alfred Tingle, *Phenylisoxazolon*. Vf. weist darauf hin, daß das von POSNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2316; C. **1905**. II. 478) aus β-Oxamino-β-phenylpropionsäure dargestellte *Phenylisoxazolon* schon früher von CLAISEN u. ZEDEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 140) durch Einw. von Hydroxylamin auf Benzoylessigsäureester und später vom Vf. (Amer. Chem. J. **24**. 50; C. **1900**. II. 563) aus Hydroxylamin und Zimtsäureester erhalten worden ist. (Amer. Chem. J. **34**. 471—72. Novbr. [10/9.] 1905. Chinanfu. Shantung. China. Imperial Provincial Coll.) ALEXANDER.

A. E. Tschitschibabin, *Über die Bildung von unvollständig hydrierten Pyridinen bei der Reaktion von Wyschnegrádsky-Ladenburg*. Die Mitteilung von KOENIGS u. BERNHART (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3042; C. **1905**. II. 1347) ver-

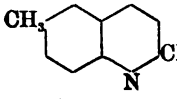
anlafst den Vf., auf die von ihm beobachtete B. von *Tetrahydropyridinen* bei der Reduktion des γ-Benzylpyridins (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. 508; C. **1902**. II. 597) durch Na und A. hinzuweisen. Nach zum Teil noch nicht veröffentlichten Verss. des Vf. scheint die B. von Tetrahydrobasen bei der genannten Reduktionsmethode regelmäfsig zu erfolgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3834. 25/11. [13/11.] 1905. SCHMIDT.

G. Book, *Zur Konstitution der Cyaninfarbstoffe.* Gegenüber den Einwänden, welche gegen die von MIETHE und BOOK herrührende Konstitutionsformel des *Chinaldincyanins* (s. nebenstehend) erhoben worden sind (vgl. Österr. Chem.-Ztg. **8**. 178; C. **1905**. I. 1564), führt Vf. folgendes aus: Der Farbstoffcharakter ist nach



der Auffassung von MIETHE und BOOK keineswegs durch die Doppelbindung zwischen den mit * bezeichneten C-Atomen, sondern vielmehr durch die chinoide Konst. des einen Chinolinkerns bedingt; diese bleibt auch bestehen, wenn jene Doppelbindung durch Additionsrkk. aufgehoben wird. Es ist ferner unzutreffend, dafs *α,γ-Dimethylchinoliniumsalze* in derselben Weise wie Chinaldin Cyaninfarbstoffe liefern sollen. Durch Verss. von **Herbert Auerbach** wurde festgestellt, dafs beim Hinzufügen von 2 Mol. KOH zur sd. alkoh. Lsg. von 3 Mol. *α,γ-Dimethylchinolinjodmethylat* nur eine schwache Rotfärbung auftritt, welche im Laufe einiger Sekunden in eine schwache Grünfärbung übergeht. Erst bei Zutritt von Luft findet allmählich B. eines blauen Farbstoffs statt. Dahingegen entstehen die Cyaninfarbstoffe momentan und auch ohne Luftzutritt. Der blaue Farbstoff aus α,γ-Dimethylchinolinjodmethylat gehört vermutlich zu einer ganz anderen Klasse. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3804—6. 25/11. [6/11.] 1905.) PRAGER.

Georg Gasda, *Über Kondensationen von p-Methylchinaldin mit aromatischen Aldehyden.* Die Kondensationen erfolgten derart, dafs 1 Mol. Base sich mit 1 Mol. Aldehyd unter Wasseraustritt bei 150—175° binnen 10—20 Min. vereinigte. Zusatz von $ZnCl_2$ war hierbei förderlich. Die Ausbeute betrug etwa 50% der Theorie. Um die Benennung der entstandenen Prodd. zu vereinfachen, bezeichnet Vf. auf Vorschlag LADENBURGS das aus Chinaldin und Benzaldehyd entstehende Prod. als *α-Irasol* (analog dem aus α-Pikolin und Benzaldehyd entstehenden α-Stilbazol).



p-Methyl-α-irasol, $C_{18}H_{15}N$, von nebensteh. Konstitution, wurde dargestellt aus p-Methylchinaldin (F. 60°, Kp. 266—267°) u. Benzaldehyd. Grofse, farblose, stark lichtbrechende (Iris, daher der Name Irazol) Prismen, ll. in Chlf. und Aceton, swl. in Ä., unl. in Wasser, Bzl. und Lg. Die Salze sind in W. und Ä. fast unl., in A. l. — Salzsaures Salz, grüngelbe, mikroskopische Nadeln, bräunt sich bei 215°; F. 243°. — Golddoppelsalz, gelbe Nadeln; F. 215°. — Platindoppelsalz, amorphes, gelbes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln, zers. sich bei 279°. — Quecksilberdoppelsalz, grüngelbe Prismen; F. 223° unter vorheriger Zers. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 234°. — Aus der alkoh. Lsg. der Base wurde mit Br ein gelber, unbeständiger Körper, wohl ein Perbromid, gefällt, der sich beim Erhitzen löste. Beim Erkalten fiel das *Dibromid*, $C_{18}H_{15}NBr_2$, aus; farblose Blättchen, F. 169°, unl. in W. und Ä.

Bei der Reduktion mit der vierfachen Menge Na in absol. alkoh. Lsg. nahm das Methylirazol 6H auf, wodurch *p-Methyl-α-irasolin*, $C_{18}H_{21}N$ (analog bezeichnet

wie das aus Stilbazol entstehende Stilbazolin) entstand. Dieses Prod. ging nach geeigneter Reinigung unter 25 mm Druck bei 254° über und wurde nach längerem Stehen im Vakuum in starken weifsen Nadeln, aus Ä. in derben Prismen erhalten. F. 66°, unl. in W., l. in Ä., A., Lg., Bzl. und Chlf. — Salzsaures Salz, weifse, hygroskopische Nadeln, F. 209—210°, sintern bei 202°, l. in A. — Benzoat, dargestellt nach SCHOTTEN-BAUMANN. Weifse, spiefsige Kristalle, F. 102°, l. in A. u. Ä.

p-Methyl-α-m-nitroirazol, $(CH_3)^p \cdot C_9H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4(NO_2)^m$, wurde aus p-Methylchinaldin und m-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Starke, gelbgefärbte Prismen (aus absol. A.), F. 201°, unl. in allen üblichen Lösungsmitteln, bis auf Pyridin, Nitrobenzol (wl.) u. Anilin (in der Hitze ll.). — Die meist wl. Salze wurden durch Kochen der in absol. A. suspendierten Base oder des salzsauren Salzes mit den betreffenden Reagenzien erhalten: Salzsaures Salz, grüngelbe Prismen, bei 257° Braunfärbung, bei 300° noch nicht geschmolzen. — Golddoppelsalz, zers. — Platindoppelsalz, schwach orange gefärbte Nädelchen, bis 300° unveränderlich, wl. in absol. A. — Quecksilberdoppelsalz, farblose Nadeln, F. 254°, l. in HCl und A. — Pikrat, gelbe, mikroskopische Nadeln, F. 271°, l. in salzsaurem A. — *Dibromid*, schwach gelbe, mikroskopische Nadeln, bei 205° Braunfärbung, F. 209°, l. in A. — Reduktionsverss. mifslangen bei dieser Base.

p-Methyl-α p-oxyirazol, $(CH_3)^p \cdot C_9H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot (OH)^p$, wurde aus p-Methylchinaldin u. p-Oxybenzaldehyd in langen, schwach grünlichen Nadeln aus A. erhalten. Wl. in Ä. und W., ll. in A., Aceton, Chlf., F. 249°. — Salzsaures Salz, ziegelrote Nadeln, bis 300° unveränderlich, l. in W., HCl und A. — Golddoppelsalz, zers. — Platindoppelsalz, goldgelbes, amorphes Pulver, bräunt sich bei 249°, ist bei 300° noch nicht geschm.; wl. in W. und HCl, l. in A. — Quecksilberdoppelsalz, orange gefärbte Nädelchen, F. 262°, l. in W., A. und HCl. — Pikrat, rötlichbraune Nadeln, F. 251°, ll. in A., zers. sich mit W. — *Dibromid*, gelbe Nadeln, die an feuchter Luft braun werden, bei 255° Braunfärbung, F. zwischen 265 und 266°, ll. in A. — Die wie oben ausgeführte Reduktion lieferte *p-Methyl-α-p-oxyirazolin*, $C_{16}H_{21}NO$, seidenglänzende Nadeln, F. 101—102°, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., CS_2, Lg. u. Bzl. — Salzsaures Salz, hellgelbe Nadeln, F. 257° nach vorherigem Sintern, wl. in h. W. und h. HCl, ll. in h. A. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 271° nach vorheriger Braunfärbung, ll. in A. und W., schwerer l. in Ä.

p-Methyl-α-p-methylirazol, $(CH_3)^p \cdot C_9H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^p$, wurde aus p-Methylchinaldin u. p-Toluylaldehyd dargestellt und durch das salzsaure Salz gereinigt. Farblose, stark lichtbrechende Nadeln, F. 144°, ll. in A., CS_2, Aceton, Chlf., wl. in Ä., unl. in W. — Salzsaures Salz, gelbe Nadeln, F. 251°, sintert bei 230°, ll. in A., wl. in HCl. — Golddoppelsalz, gelbrote Nadeln, F. 227°, wl. in HCl und k. A., ll. in h. A. — Platindoppelsalz, amorphes, gelbes Pulver, F. 282° nach Bräunung bei 270°, wl. in A. — Quecksilberdoppelsalz, gelbe Nadeln, F. 209 bis 210°, wl. in HCl, ll. in h. A. — *Dibromid*, gelbe Tafeln von rhombischem Habitus, F. 167°, wl. in A., mehr l. in bromhaltigem A. — Die Reduktion mit A. und Na lieferte in fast quantitativer Ausbeute *p-Methyl-α-p-methylirazolin*, $C_{19}H_{23}N$, schwach grünliche, mikroskopische Nadeln (aus A.), F. 68°, l. in Lg., Ä., Bzl., Chlf., CS_2, Aceton, unl. in W. — Salzsaures Salz, grüngelbe Nadeln, F. 232° (vorher Braunfärbung), l. in A. und HCl. — Platindoppelsalz, amorphes, gelbes Pulver, F. 224° (vorher Braunfärbung), in den üblichen Lösungsmitteln swl. — Benzoat, F. 75°, l. in A. und Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3699—3704. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

G. Langer, *Über Kondensation von Aldehydkollidin und α,γ-Lutidin mit Aldehyden.* Beim Erhitzen von Aldehydkollidin mit p-Toluylaldehyd und etwas Chlorzink im Rohr entstand *p-Methyl-β'-äthyl-α-stilbazol*, $C_{16}H_{17}N$, in weifsen Nadeln

(aus A.), F. 94°, sll. in Ä., Chlf. u. Eg., schwerer l. in Lg., Bzl. u. Amylalkohol. — Salzsaures Salz, $C_{16}H_{17}N \cdot HCl$, gelbe Nädelchen, l. in A., unl. in Ä. — Quecksilberdoppelsalz, $C_{16}H_{17}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$, schwach gelbgefärbte Nädelchen, F. 227°. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 201—202°. — Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, rötlichgelbe Nädelchen aus salzsaurem A. — Das zers. *Jodmethylat* entstand beim Erhitzen der Base mit CH_3J. Hellgelbe Nadeln, F. 212°. — *Jodäthylat*, $C_{16}H_{17}N \cdot C_2H_5J$, goldgelbe Nadeln, F. 233°.

p-Methyl-β'-äthyl-α-stilbazolin, $C_{16}H_{25}N$, wurde aus dem Stilbazol durch Reduktion mit A. und Na als wasserhelle Fl. von widerwärtigem Geruch erhalten, die unter 14 mm Druck bei 202—203° überging. Ihre Salze wurden nur als zähe MM. erhalten. Durch Erhitzen mit HJ im Einschlufsrohr entstand das Perjodid der Base, aus welchem durch KOH *Dihydro-p-methyl β'-äthyl-α-stilbazol*, $C_{16}H_{19}N$, gewonnen wurde. Kp. 198° unter 18 mm Druck. — Salzsaures Salz, $C_{16}H_{19}N \cdot HCl$, gelbe Nädelchen, F. 42°, aus der salzsauren alkoh. Lsg. — Platindoppelsalz, rotgelbe Nadeln, F. 156—157°.

Bei der Kondensation von α,γ-Lutidin mit p-Toluylaldehyd entstand *p-γ-Dimethylstilbazol*, $C_{15}H_{15}N$, F. 202°, swl. in A., Aceton u. Bzl., l. in Amylalkohol, u. ein Alkinkörper (s. unten). — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)HgCl_2$, F. 160°, swl., kristallines Pulver. — Golddoppelsalz, $(C_{15}H_{25}N \cdot HCl)AuCl_3$, F. 170°, goldgelbe Nädelchen. — Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)PtCl_4$, F. 208°, aus salzsaurem W. gelbes, kristallines Pulver. — Bromwasserstoffsaures Salz, $C_{15}H_{15}N \cdot HBr$, F. 115°, gelbe Blättchen. — Beim Erhitzen mit HJ u. rotem P entstand *Dihydro-p-γ-dimethylstilbazol*, $C_{15}H_{17}N$, weifse Blättchen (aus A.), F. 103°. — Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, rotgelbe Nädelchen, F. 168°. — Golddoppelsalz, $C_{15}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 142°, gelbe, kristalline M. — Bei der Reduktion des p-γ-Dimethylstilbazols mit Na und A. entstand wenig *p-γ-Dimethylstilbazolin*, $C_{15}H_{23}N$, als gelbes Öl. — Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{23}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 104—105°, rotgelbes Kristallpulver.

Das neben dem p-γ-Dimethylstilbazol (s. oben) entstandene *γ-Methylpikolyl-p-toluylalkin*, $C_{15}H_{17}NO$, F. 64°, liefs sich von ersterem durch seine viel gröfsere Löslichkeit in A. trennen. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{15}H_{17} \cdot ON \cdot HCl) \cdot HgCl_2$, F. 197°. feines, gelbes Pulver. — Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{17} \cdot ON \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, F. 181°, gelbes, kristallines Pulver.

Durch Kondensation von α-γ-Lutidin mit Phtalsäureanhydrid wurde das *Phtalon*, $C_{15}H_{11}NO_2$, F. 262°, als goldgelbes Kristallpulver (aus Amylalkohol) erhalten. — Bei der Einw. von Formaldehyd auf α-γ-Lutidin konnte nur das bereits von ENGEL (Inaug.-Diss. Breslau 1900) dargestellte α-γ-Lutidylalkin erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3704—9. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

Martin Hoffmann, *Kondensation von o-Methylchinaldin mit einigen Aldehyden.* Beim Erhitzen von o-Methylchinaldin mit Benzaldehyd im Rohr auf 150—155° entstand *Benzyliden-o-methylchinaldin*, $C_{18}H_{15}N$, weifse, sechsseitige Blättchen (aus A.), F. 72°, l. in Ä., CS_2, Bzl., Chlf., Lg., Eg. — Salzsaures Salz, $C_{18}H_{15}N \cdot HCl$, grofse, gelbe Nadeln, F. 113°. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$, gelbe, goldglänzende Blättchen (aus verd. HCl), F. 244°. — Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Blättchen, die sich bei 220° dunkel färben; F. 229—230°. — Golddoppelsalz, $(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot AuCl_3$, rotgelbe Kristalle (aus A. und etwas HCl), F. 214°. — Pikrat, $C_{18}H_{15}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_2$, gelbe Nadeln (aus Methylalkohol).

Durch Kondensation von o-Methylchinaldin mit o-Nitrobenzaldehyd wurde *o-Nitrobenzyliden-o-methylchinaldin*, $C_{18}H_{14}N_2O_2$, in gelben, verfilzten Nadeln, F. 96°, l. in A., Ä., CS_2, Bzl., Chlf., Lg., gewonnen. — Salzsaures Salz, gelbe Nadeln, nach dem Trocknen pergamentartig. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2(HgCl_2)_3$,

F. über 280°, gelbe Nadeln (aus A. u. verd. HCl). — Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, F. 247°, gelbe Blättchen (aus A. und verd. HCl). — Golddoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot AuCl_3$, gelbe Blättchen (aus A. und verd. HCl), F. 238°, bei 230° Dunkelfärbung.

m-Nitrobenzyliden-o-methylchinaldin, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, entstand bei der Kondensation von o-Methylchinaldin mit m-Nitrobenzaldehyd. Blafsgelbes Pulver, F. 109°, l. in A., Ä., Chlf., CS_2, Bzl., Lg. — Salzsaures Salz, $C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$, mikroskopische, gelbe Nadeln, F. 223°. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)HgCl_2$, hellgelbe Kristalle (aus A.), F. 249—250°. — Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Blättchen (aus verd. HCl), F. 269°. — Golddoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, citronengelbe Blättchen (aus verd. HCl u. A.), F. 209°, anscheinend unter Zers.

p-Nitrobenzyliden-o-methylchinaldin, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, wurde analog dargestellt. Dunkelrote Kristalle, F. 112°, l. in A., Ä., CS_2, Chlf., Bzl., Lg. — Salzsaures Salz, $C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$, rotbraune Nädelchen (aus A.), F. 125—126°. — Golddoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 239°. — Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, kupferfarbene Blättchen (aus A.), F. 264°.

Beim Erhitzen von o-Methylchinaldin mit Piperonal auf 120° entstand *Piperonylen-o-methylchinaldin*, $C_{19}H_{15}NO_2$, weifse Blättchen, F. 176°, l. in A., Ä., Chlf., CS_2, Bzl., Lg. — Salzsaures Salz, $C_{19}H_{15}NO_2 \cdot HCl$, gelbe Nadeln, F. 244°. — Quecksilber-, Platin- und Golddoppelsalz konnten nicht kristallisiert erhalten werden. — Pikrat, $C_{19}H_{15}NO_2 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, kupferfarbene Blätter, F. 239—240°.

Aus o-Methylchinaldin und Formaldehyd wurde eine *Base* als zähflüssiges Öl erhalten, welches im Vakuum zwischen 215 u. 235° destillierte. Das *Benzoat* dieser Base, $C_{19}H_{17}NO_2$, bildet weifse Blättchen (aus Alkohol), F. 118°, l. in Ä., CS_2, Bzl., Chlf., Lg.

Beim Erhitzen von o-Methylchinaldin mit Propion-, bezw. mit Isobutyraldehyd und Chlorzink entstanden gelbe, fl. Massen, die nicht kristallisiert erhalten werden konnten und nur durch die Salze charakterisiert wurden: Salze des *Propyliden-o-methylchinaldins:* Salzsaures Salz, $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$, gelbe Kristalle, F. 198—199°. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$, blafsgelbe, fast weifse Nadeln (aus A.), F. 212—213°. — Golddoppelsalz, $(C_{14}H_{15}N \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 208°. — Salze des *Isobutyliden-o-methylchinaldins:* Salzsaures Salz, $C_{15}H_{17}N \cdot HCl$, gelbe Kristalle, F. 254°. — Golddoppelsalz, $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot AuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 190—191°. — Pikrat, $C_{15}H_{17}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, gelbe Kristalle (aus A.), F. 164 bis 165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3709—14. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

Albert Schmidt, *Über das Verhalten der Nitrochinaldine gegen einige Aldehyde. I.* Beim Erhitzen von o-Nitrochinaldin mit Benzaldehyd u. etwas Chlorzink entstand *Cinnamenyl-o-nitrochinolin*, $NO_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, hellgelbe Nadeln (aus verd. A.), F. undeutlich bei 142°, l. in CS_2, Chlf., Bzl. u. Aceton. — Salzsaures Salz, $C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$, rotgelbe Blättchen, die sich bei ca. 140° zers. u. bei 172° ganz geschmolzen sind; l. in A.; Wasser bewirkt völlige Hydrolyse. — Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, mikroskopische, gelbe Nadeln, die sich bei 231° dunkler färben und bei 290° noch nicht geschmolzen sind. — Golddoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, orangefarbene Nädelchen, die sich bei 218° schwärzen; F. 233°. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot {}^1/_2 HgCl_2$, orangefarbene Nädelchen, F. 224°. — Bei der Reduktion der Base mit Schwefelammonium entstand *Benzyl-o-aminochinaldin*, $NH_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 122°, unl. in W., ll. in A., CS_2, Chlf., Aceton u. Bzl. Bessere Ausbeute lieferte die sehr heftig verlaufende Reduktion mit Sn u. HCl; die Trennung von der unverändert gebliebenen Base geschah durch die salzsauren Salze, indem das der reduzierten Base in A.

leichter l. ist. — Salzsaures Salz, $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$, karminfarbene Nadeln, zers. sich bei 199°, F. undeutlich bei 211°. Mit W. entsteht die ursprüngliche Base. — Platindoppelsalz, $[C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2]_2 \cdot PtCl_4$(?), amorphes, braunrotes Pulver, wl. in A., verkohlt bei 220°.

II. p-Methylcinnamenyl-o-nitrochinolin, $NO_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus o-Nitrochinaldin, p-Toluylaldehyd und einem Körnchen Chlorzink. Gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 145°. — Salzsaures Salz, $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$, purpurrote Täfelchen, wird bei 125° heller, F. unter Zers. 179—180°. Mit W. wird die Base zurückgebildet. — Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, goldgelbe Nadeln, wl. in W., unl. in A. und Ä. Beginnt von 243° ab sich zu zers. — Golddoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, gelblichrote Nadeln, F. 221°. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot HgCl_2$, orangefarbene Nadeln, F. 226°, l. in A., unl. in W. u. Ä. — Bei der Reduktion mit Sn und HCl entstand *p-Methylbenzyl-o-aminochinaldin*, $NH_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, gelbe Nadeln, F. 161°, unl. in W., l. in Ä., A., CS_2, Chlf. und Aceton. — Salzsaures Salz, $C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2$, karminfarbene Nadeln, F. undeutlich bei 222°, l. in A.; mit W. wird die Base zurückgebildet. — Platindoppelsalz, $[C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2]_2 \cdot PtCl_4$, rotgelbe Nadeln, unl. in W. und Ä., wl. in A., verkohlt bei 230°.

III. Cinnamenyl-ana-nitrochinolin, $NO_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, wurde aus ana-Nitrochinaldin und Benzaldehyd erhalten. Hellgelbe, bis 2 cm lange Nadeln (aus verd. A.), F. 127°, l. in Ä., CS_2, Aceton, Chlf., Bzl., unl. in W. — Salzsaures Salz, $C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$, goldgelbe Nadeln, sintern bei 204°, F. 213°, l. in A., unl. in W. und Ä. — Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, goldgelbe Nadeln, zers. sich oberhalb 199°, wl. in A., unl. in W. u. Ä. — Golddoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$, goldgelbe Nädelchen, sintert bei 218°, F. 237°, l. in A., unl. in W. u. Ä. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot {}^1/_2 HgCl_2$, mikroskopische, gelbe Nadeln, schwärzt sich bei 232°, F. undeutlich 249—250°, l. in A., unl. in W. und Äther. — Pikrat, $(C_{17}H_{12}N_2O_2) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln, F. 236°, unl. in W. u. Ä., wl. in A. — Durch Einw. von überschüss. Br entstand das *Dibromid*, $NO_2 \cdot C_9H_5N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, weifse Nadeln, F. 164° unter Zers., l. in A., unl. in W. u. Ä. — Durch Reduktion mit Sn u. HCl wurde *Benzyl-ana-aminochinaldin*, $C_{17}H_{16}N_2$, erhalten. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 185°, unl. in W., ll. in A. und Aceton, l. in Ä., CS_2, Chlf. — Salzsaures Salz, $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$, hellrote Nadeln, zers. sich oberhalb 229°, F. 251°, l. in A. u. W. — Platindoppelsalz, $[C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2]_2PtCl_4$, mikroskopische, gelbbraune Nadeln, zers. sich oberhalb 262°, äufserst wl. in A., unl. in W. und Ä.

IV. p-Methylcinnamenyl-ana-nitrochinolin, $NO_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entstand beim Erhitzen von ana-Nitrochinaldin und p-Toluylaldehyd auf 150°. Gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 135°, unl. in W., l. in Ä., CS_2, Bzl., Chlf., Aceton. — Salzsaures Salz, $C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$, orangefarbene Nadeln, sintert bei 216°, F. 225°, l. in A. — Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, orangefarbene Nadeln, zers. sich bei ca. 220°, unl. in Äther, l. in viel h. W. u. A. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot HgCl_2$, gelbrote Nadeln, sintert bei 244°, F. 256°, unl. in W. und Ä., l. in A. — Pikrat, $(C_{18}H_{14}N_2O_2) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, tiefgelbe Nadeln, F. 255° unter Zers., unl. in W. und Ä., l. in A. — Bei Einw. von Br auf die in CS_2 gel. Base entstand deren *Dibromid*, $NO_2 \cdot C_9H_5N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, mikroskopische, weifse Nadeln (aus A.), färbt sich bei 120° gelb und verkohlt dann; unl. in W. u. Ä., wl. in A. — Bei der Reduktion mit Sn und HCl bildete sich *p-Methylbenzyl-ana-aminochinaldin*, $C_{18}H_{18}N_2$, gelbe Nadeln, F. 173°, unl. in W., ll. in A., l. in Ä., CS_2, Chlf. u. Aceton. — Salzsaures Salz, $C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2$, tiefgelbe Nadeln, F. 243°, ll. in A. und W.

V. Cinnamenyl-p-nitrochinolin, $NO_2 \cdot C_9H_5N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, entstand beim Erhitzen von p-Nitrochinaldin mit Benzaldehyd und einem Körnchen Chlorzink auf

150°. Hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 192°, unl. in W. und Ä., wl. in A., ll. in Bzl., Chlf., CS_2, Aceton. — Salzsaures Salz, $C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$, hellgelbe Nadeln, F. 205°, l. in A. — Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, gelbe Kristalle, zers. sich oberhalb 200°, wl. in A., unl. in W. u. Ä. — Golddoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$, hellgelbe Nadeln, F. 218°, l. in A., unl. in W. und Äther. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot {}^1/_2 HgCl_2$, tiefgelbe Nadeln, sintert bei 239°, F. undeutlich bei 245°, unl. in W. u. Ä., außerordentlich wl. in A. — Bei der Reduktion mit Sn u. HCl entstand *Benzyl-p-aminochinaldin*, $C_{17}H_{16}N_2$, hellgelbe Nadeln, F. 204° (aus A.), unl. in W., l. in Ä., CS_2, Chlf., Bzl. u. Aceton. — Salzsaures Salz, $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$, hellgelbe, mkr. Nadeln, wird bei 140° rot, F. undeutlich bei 253°, l. in A. Wird beim Versetzen mit W. rot u. löst sich dann in der Hitze mit gelber Farbe. — Platindoppelsalz, $[C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2]_2 \cdot PtCl_4$(?), hellgelbe Nadeln, wird oberhalb 240° dunkler, ist bei 290° noch nicht geschmolzen; wl. in A., unl. in Ä. und W. — Quecksilberdoppelsalz, $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2 \cdot HgCl_2$, goldgelbe Nadeln, zers. sich oberhalb 150°, wl. in A., unl. in W. u. Äther. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3715—23. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

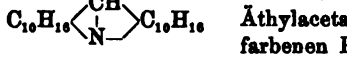
R. Franke, *Einwirkung von 2,5-Dimethylpyrazin auf Aldehyde.* Beim Erhitzen von 2,5-Dimethylpyrazin (Kp. 154°) mit 2 Mol. Benzaldehyd u. etwas Chlorzink im Rohr auf 200° entstand unter Abspaltung von 1, bezw. 2 Mol. W. *2-Cinnamenyl-5-methylpyrazin*, $C_{13}H_{12}N_2$, u. 2,5-Dicinnamenylpyrazin, $C_{30}H_{16}N_2$. Ersteres ging bei der Dest. mit Wasserdampf über; weiße Schuppen (aus A.), F. 90°. Letzteres blieb im Kolben zurück; hochglänzende, schwefelgelbe Blättchen (aus einem Gemisch von Bzl. und Lg.), F. 219°. Sie zeigen in Lg. prachtvolle Fluoreszenz. Beide Basen sind sehr schwer verbrennlich und, wie auch ihre Salze, leicht zers. — Pikrat, $C_{13}H_{12}N_2O_7 + 4H_2O$, F. undeutlich bei 132°, zers. sich beim weiteren Erwärmen. — Salzsaures Salz, $C_{30}H_{20}N_2 \cdot HCl$, rote Kristalle, zers. — Platinsalz, $C_{30}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$, rotgelbe Kristalle, F. 219°. — Pikrat von $C_{30}H_{16}N_2$, F. 165°, sehr unbeständig. — Reduktionsversuche bei der hochmolekularen Base mißlangen.

2,5-Bistrichlorpropenylpyrazin, $C_{10}H_6N_2Cl_6 + 4H_2O$, bildete sich beim Stehenlassen von 2,5-Dimethylpyrazin mit 2 Mol. Chloral, derbe Kristalle (bis 1 qdcm groß) l. in heißem W., besonders ll. in A., F. 89°. — *Bis-p-methylcinnamenylpyrazin*, $C_{32}H_{30}N_2$, aus 2,5-Dimethylpyrazin u. 2 Mol. p-Toluylaldehyd. Kristalle, F. 238°, l. in Bzl., Eg., unl. in A. u. W. Daneben wurden elfenbeinfarbige Kristalle, F. 112°, l. in A., einer vermutlich niedriger molekularen *Base* aus 1 Mol. Base und 1 Mol. Aldehyd gewonnen. — Salzsaures Salz, $C_{22}H_{20}N_2 \cdot HCl + {}^1/_2 H_2O$, hellrote Nadeln, die bei ca. 160° gelb werden; F. 240°. — Quecksilbersalz, $(C_{22}H_{20}N_2)_2HgCl_2$, kristallisiert aus HCl, ist aber HCl-frei, F. 231°. — Platinsalz, $(C_{22}H_{20}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, rotbraune Kristalle (aus Eg.), F. 206°. — *Bis-p-methoxycinnamenylpyrazin*, $C_{32}H_{30}N_2O_2$, aus 2,5-Dimethylpyrazin u. Anisaldehyd, gelbe Blättchen (aus Bzl. u. Chlf.), F. 235°, ll. in Eg., wl. in A. u. Ä. Daneben entstanden gelbliche Kristalle (aus Essigsäure) der *wasserhaltigen* Base $C_{32}H_{30}N_2O_2 + H_2O$, F. 113—114°, l. in A. — Quecksilberdoppelsalz, $(C_{32}H_{30}N_2O_2 \cdot HCl) \cdot HgCl_2 + 3H_2O$, gelblich, F. 96°. — Pikrat, $(C_{32}H_{30}N_2O_2) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + 2CHCl_3$, hochrote Kristalle (aus Chlf.), F. 217°. — *2-o-Oxycinnamenyl-5-methylpyrazin*, $C_{13}H_{12}N_2O$, aus 2,5-Dimethylpyrazin und Salicylaldehyd dargestellt, indem wahrscheinlich je 1 Mol. beider Stoffe sich unter Austritt von 1 Mol. W. miteinander vereinigt haben. Gelbes, kristallines Pulver, F. 228°, ll. in A. u. Eg., wl. in W., Ä., Chlf., Lg. u. CS_2, zers. u. sehr schwer verbrennlich. — Pikrat, $C_{13}H_{12}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, fein kristallinisch (aus A.), F. 227°, zers. — *2-p-Nitrocinnamenyl-5-methylpyrazin*, $C_{13}H_{11}N_3O_2$, aus 2,5-Dimethylpyrazin und p-Nitrobenzaldehyd (2 Mol.), fein kristallines, gelbes Pulver (aus Eg.), F. undeutlich bei 174°, wl. in W., Ä., Chlf., ll. in A. u. Eg. — Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{11}N_3O_2 \cdot HCl)_2 \cdot$

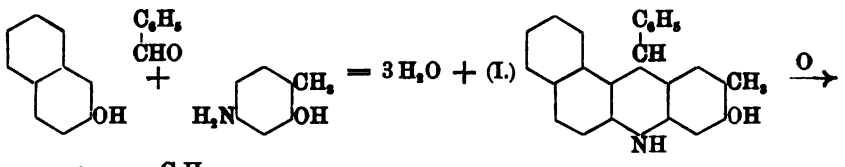
$PtCl_4 + 2H_2O$, amorphes, elfenbeinfarbiges Pulver, verkohlt bei ca. 200°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3724—28. 25/11. [28/10.] 1905. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) HAHN.

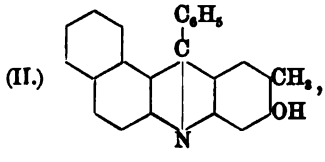
Edmund O. von Lippmann, *Carbostyril als Absatz in einem Schlempeofen.* In einem Ofen alter Konstruktion zum Veraschen der Melasseentzuckerungslaugen fand sich am Ende des Fuchses neben kohligen, teerigen u. schon in k. W. löslichen schmierigen Stoffen ein kristallinisches Sublimat von *Carbostyril* (*Py-2-α-Oxychinolin*), $C_6H_4<^{CH:CH}_{N:C\cdot OH}$; überhaupt bilden die aus den Melasseschlempeöfen abziehenden Dämpfe, bezw. die aus ihnen abscheidbaren Stoffe eine Fundgrube der mannigfaltigsten Stickstoffkörper (einfacher, S-haltiger Oxykörper etc.), welche einer gründlichen Unters. wohl wert erscheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3829—30. 25/11. [13/11.] 1905.) BLOCH.

Gilbert T. Morgan, *Triboluminescenz in der Akridinreihe. β,β-Dinaphtakridin* (s. nebenst. Formel) aus A. gewöhnlich in strohgelben Nadeln kristallisierend, wird bei sehr langsamer Abscheidung aus Lsgg. in A., Äthylacetat, Aceton oder Bzl. in durchsichtigen bernsteinfarbenen Prismen erhalten, welche bei 120° trüb werden, und wie die Nadeln bei 216° schm. Beim Pulverisieren strahlen beide Kristallformen, die prismatische Form nur stärker, ein lebhaftes, gelbliches Licht aus, was umso bemerkenswerter ist, als es sich um gefärbte Substanzen handelt, die auch in Lsg. eine intensive blaupurpurne Fluoreszenz entwickeln. Das gelbe Hydrochlorid, das Hydrojodid, das Methyl- und Äthyljodid des β,β-Dinaphtakridins zeigen keine Reibungslumineszenz, ebensowenig das einfachste Glied dieser Basenreihe, das Akridin selbst. (Chem. News **92**. 219. 10/11. 1905.) LEIMBACH.



Fritz Ullmann und **Robert Fitzenkam**, *Über Oxyakridine.* Nach ULLMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 316. 326; Z. f. Farben- u. Textilchemie **2**. 89; C. **1902**. I. 592. 593; **1903**. I. 883) lassen sich 9-Phenylakridine durch Erhitzen von Benzaldehyd mit β-Naphtol und Arylaminen erhalten. Die Vff. haben diese Rk. jetzt auf die *Aminophenole* übertragen und sind so zu den entsprechenden Oxyhydrakridinen, bezw. Oxyakridinen gelangt. — Die Kondensation beim *p-Amino-o-kresol* verläuft nach folgendem Schema:



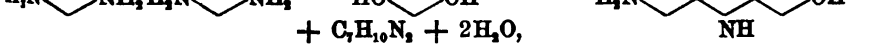


wenn man das Gemisch langsam auf 210° und schließlich noch kurze Zeit auf 220° erhitzt. Beim Auskochen der Schmelze mit A. hinterbleibt das *2'-Methyl-3'-oxy-9-phenyl-1,2-hydrophenonaphtakridin* (I.) als gelbbraunes, bei 350° noch nicht schmelzendes Pulver; unl. in W., verd. SS.; swl. in A., Bzl.; ll. in sd. Anilin und Nitrobenzol. — Die alkoh. Mutterlauge scheidet beim Eindampfen und Eingießen in verd. NaOH ein Gemisch dieser Leukoverb. mit der durch Oxydation entstandenen Farbbase (II.) ab. Die Gesamtausbeute an I. + II. entspricht 88% der Theorie. — Die Oxydation der Hydroverb. zum *2'-Methyl-3'-oxy-9-phenyl-1,2-phenonaphtakridin* (II.) gelingt am besten mit $FeCl_3$ in essig-

saurer Lsg. Gelbbraune Nädelchen aus Anilin oder Nitrobenzol; schm. oberhalb 360°; unl. in W., Ä.; swl. in Bzl., A.; die alkoh. Lsg. wird von HCl braunrot, von NaOH gelb gefärbt, die gelbbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert dunkelgrün. — Die gleiche Base entsteht durch 8-stdg. Erhitzen des *2'-Methyl-3'-amino-9-phenyl-1,2-phenonaphtakridins* von ULLMANN, RACOVITZA und ROZENBAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 317; C. **1902**. I. 592) mit 10%ig. H_2SO_4 auf 200—210°. — Chlorhydrat, $C_{24}H_{17}ON \cdot HCl$. Braune, stahlblau glänzende Nadeln aus Eg., die gegen 330° unter Zers. schm.; Lsg. in A. gelbbraun mit grüner Fluoreszenz.

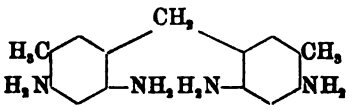
Zur Darst. von *p-Nitro-o-kresol*, $(NO_2)^4C_6H_3(CH_3)^1(OH)^2$, diazotierten Vff. p-Nitro-o-toluidin in schwefelsaurer Fl. und trugen die klare Diazoniumlsg. langsam in sd. verd. H_2SO_4 (1 : 2) ein. Ausbeute 90—93% der Theorie. Gelbe Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 118°. — Geht beim Schütteln seiner alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat in den *p-Nitro-o-kresolmethyläther*, $(NO_2)^4C_6H_3(CH_3)^1(OCH_3)^2$, über. Gelbliche Nadeln aus A. oder Bzl. + Lg.; F. 71°; unl. in W., sonst zll. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl schied sich das Doppelsalz, $(C_9H_{11}ON \cdot HCl)_2SnCl_2$, in Nadeln ab, aus welchem NaOH den *p-Amino-o-kresolmethyläther*, $(NH_2)^4C_6H^5(CH_3)^1(OCH_3)^2$, in Freiheit setzte. Ausbeute 80% der Theorie. Kristalle; F. 55°; Kp. 250—252°; gut l. in A., Bzl. u. Lg. — Chlorhydrat, $C_9H_{11}ON \cdot HCl$. Nadeln; F. 269—270°; zl. in h. W., A., Eg. — Acetylderivat, $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)C_6H_3(CH_3)(OCH_3)$. Blättchen; F. 132°; zl. in A., Ä.; wl. in k. W. — Durch Verschmelzen des p-Amino-o-kresolmethyläthers mit Benzaldehyd und β-Naphtol bei 220° entstand das *2'-Methyl-3'-methoxy-9-phenyl-1,2-dihydrophenonaphtakridin*, $C_{25}H_{21}ON$, ein fast farbloses Kristallpulver vom F. 232 bis 234°; unl. in W., verd. SS.; wl. in A., Ä., leichter in sd. Bzl. mit blauer Fluoreszenz. — Aus den Mutterlaugen wurde das zugehörige *2'-Methyl-3'-methoxy-9-phenyl-1,2-phenonaphtakridin*, $C_{25}H_{19}ON$, als Pikrat gefällt. Gesamtausbeute an Leukoverb. + Farbbase 85,5% der Theorie. — Die Oxydation der ersteren gelingt quantitativ mit $FeCl_3$ in essigsaurer oder mit Brom in CCl_4-Lsg. Gelbe Blättchen aus Bzl.-Lg.; F. 205—206°; unl. in W.; ll. in Bzl., A., Ä.; l. in verd. SS.; die gelben Lsgg., besonders die äth., fluoreszieren stark blaugrün. — Das Nitrat, $C_{25}H_{19}ON \cdot HNO_3$, wird aus der w. Lsg. der Base in 30%ig. Essigsäure durch verd. HNO_3 in goldgelben Prismen mit blauer Oberflächenfarbe gefällt; F. 224°; Lsg. in A. gelbgrün.

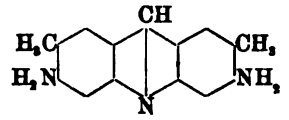
Erhitzt man *Phenyl-2,4,2',4'-tetraamino-5,5'-ditolylmethan* (III.) mit *Resorcin* auf 165°, schließlich noch kurze Zeit auf 180—185°, so tritt folgende Rk. ein:

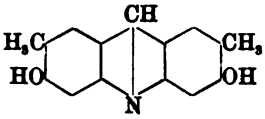


d. h. es entsteht unter Abspaltung von W. und 1,2,4-Toluylendiamin das *2-Methyl-3-amino-6-oxy-9-phenyldihydroakridin* (neben der zugehörigen Farbbase, die beim Auskochen der Schmelze mit A. in Lsg. geht). Fast farbloses, in W., A., Bzl. unl. Pulver; ll. in A. + verd. NaOH. — *2-Methyl-3-amino-6-oxy-9-phenylakridin*, $C_{20}H_{16}ON_2$. Orange Nadeln aus Anilin oder A.; F. 368—373°; swl. in Ä., Bzl. — Die gelben Lsgg. in verd. SS., Eg. und konz. H_2SO_4 fluoreszieren stark grün. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{16}ON_2 \cdot HCl$. Gelbe bis gelbbraune Kristalle aus A. + HCl; ll. in A., Eg.; wird von W. teilweise zers. — Acetat, $C_{20}H_{16}ON_2 \cdot C_2H_4O_2$. Orangegelbe, brongeglänzende Nadeln; F. 187—193° unter Zers.; sehr hygroskopisch; die gelbe, wss. Lsg. fluoresziert grün; färbt Baumwolle gelb.

Das aus m-Toluylendiamin, $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)_2^{2,4}$, und Formaldehyd erhältliche *2,4,2',4'-Tetraamino-5,5'-ditolylmethan* (V.) geht nach CASSELLA & Co., DRP. 121686 (C. **1901**. II. 78), beim Erhitzen mit SS. in *2,7-Dimethyl-3,6-diaminoakridin* (VI.) =

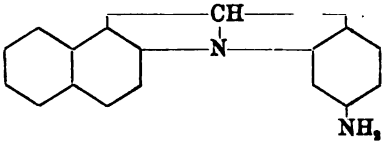
(V.) 

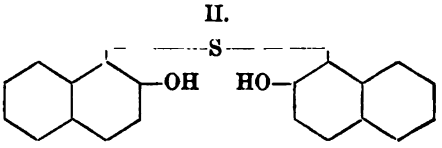
(VI.) 

(VII.) 

Akridingelb (vgl. ULLMANN, MARIĆ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4308; C. **1902**. I. 322) und dann in *2,7-Dimethyl-3,6-dioxyakridin* (VII.) über. Letztere Verb. erhält man direkt, wenn man 2 g der Base V. mit 5,2 g konz. H_2SO_4 u. 7 ccm W. 12 Stdn. auf 220° erhitzt, den entstehenden, dunklen, kristallinischen Nd. mit 5 %ig. NaOH extrahiert, das auskristallisierende Na-Salz mit Essigsäure zerlegt und die Rohbase (Ausbeute 64 % der Theorie) über das Acetylderivat reinigt. Gelbbraune Nädelchen aus Nitrobenzol; schm. oberhalb 360°; swl. in W., verd. SS., NH_3 mit gelber Farbe; in kaustischen Alkalien mit intensiv gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz l.; unl. in Ä., Bzl.; swl. in A. und Eg., mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz; das gleiche Aussehen zeigt auch die Lsg. in konz. H_2SO_4. — Na-Salz, $C_{15}H_{12}O_2NNa$. Orangegelbe Nadeln aus A. + einigen Tropfen NaOH; in W. und A. fast unzers. mit gelber Farbe u. grüner Fluoreszenz, die besonders bei der alkoh. Fl. hervortritt, l. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}O_2N \cdot HCl$. Hellgelbe Nädelchen; wl. in W., besser in A. und Essigsäure, mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. — Mit Acetanhydrid erhitzt, geht das Na-Salz in *2,7-Dimethyl-3,6-diacetoxyakridin*, $C_{19}H_{17}O_4N$, über. Prismatische Kristalle aus Bzl. oder A.; F. 202°; mit gelblicher Farbe in A. und Bzl. l.; durch verd. SS. u. Alkalien leicht verseifbar. — *2,7-Dimethyl-3,6-dibenzoyloxyakridin*, $C_{29}H_{21}O_4N$, aus VII. und Benzoylchlorid in alkal. Lsg. Gelbe Blättchen aus Bzl.; F. 258°; Lsgg. in Bzl. mit Eg. gelb, in A. nach Zusatz von etwas S. ll.; durch NaOH nur sehr schwer verseifbar. — Chlorhydrat, $C_{29}H_{21}O_4N \cdot HCl$. Gelbe Nadeln; F. 280—285°; swl. in W.; gut l. in A. und Eg. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3787—96. 25/11. [9/11.] 1905. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Fritz Ullmann und **Emil Bühler**, *Über Synthesen von Aminonaphtakridinen.* In dem DRP. 130360 von J. R. GEIGY & Co. wird die Darst. von *Aminonaphtakridin* (Formel I.) aus m-Toluylendiamin, β-Naphtol und Schwefel beschrieben. Nach den Vff. liefert dieses Verf. die beste Ausbeute (19,4% der Theorie), wenn man 4 g salzsaures m-Toluylendiamin, 1,6 g Schwefel und 10 g β-Naphtol auf 180 bis 190° erhitzt. Dasselbe Aminonaphtakridin stellten die Vff. noch nach folgenden Methoden dar: durch zweistünd. Erhitzen von 9,1 g *Dioxydinaphtylsulfid* (Formel II.), 4 g salzsaurem *m-Toluylendiamin* und 5 g *β-Naphtol* auf 180—190° (Ausbeute 20%), aus 10 g *Anhydroformaldehyd-m-phenylendiamin* und 15 g *β-Naphtol* (Ausbeute 10,7%), aus 4 g *β-Naphtol*, 3 g *m-Phenylendiamin* und 2 g *Trioxymethylen* (Ausbeute 24,4%) u. aus 10 g *Dioxydinaphtylmethan*, 3 g *β-Naphtol* u. 5 g *m-Phenylendiamin* (Ausbeute 18,6%).

I. 

II. 

Das Aminonaphtakridinchlorhydrat, $C_{17}H_{13}N_3 \cdot HCl$, färbt tannierte Baumwolle orangegelb. Das Nitrat, $C_{17}H_{13}N_3 \cdot HNO_3$, bildet rote Nadeln.

Das *Dioxydinaphtylsulfid* (Formel II.) erhält man in einer Ausbeute bis zu 88% durch Eintragen von 24 g PbO in eine 160—170° w. Lsg. von 30 g *β-Naphtol* und 6,6 g Schwefel in 100 ccm Nitrobenzol. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **4**. 521—22. 15/11. 1905. Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Ch. Moureu u. A. Valeur, *Über das Sparteïn: Einwirkung von Jodmethyl; α- und α'-Jodmethylat; Jodhydrate des α- und α'-Jodmethylats.* (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 481—85. 1/12. 1905. — C. **1905**. II. 262 u. 337.) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und A. Valeur, *Über das Sparteïn: Einwirkung von Jodäthyl; α- und α'-Jodäthylat.* (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 485—87. 1/12. 1905. — C. **1905**. II. 495.) DÜSTERBEHN.

A. Kalähne, *Einige Eigenschaften der Strahlung des Chininsulfats.* Chininsulfat leuchtet beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 100 und 180° und beim Wiederabkühlen kurze Zeit auf, wobei die umgebende Luft ionisiert wird. Die Ursache ist allein Wasserabgabe, bezw. Aufnahme, nicht die Temperaturänderung. Es ist ein von der Temperatur und der Wasserdampftension der Umgebung abhängiger Dissociationsprozefs. Der Dissociationsdruck des Dampfes beträgt bei 20° wenige mm, bei 40° ca. 15 mm, bei 100° noch nicht 750 mm. Die Strahlungsintensität hängt von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, die man ihrerseits beliebig ändern kann. Der Ionisationsgrad der Luft ist daher für die Rk. keine charakteristische Gröfse, nur die gesamte Entladungsmenge, die aber von der Natur der Umgebung und anderen Daten abhängt. Sie ist in H_2 gröfser als in Luft, in Luft gröfser als in CO_2; sie ist ferner bei Wasseraufnahme gröfser als bei Wasserabgabe. Durchdringende Strahlen werden bei dem Leuchten nicht ausgesandt, ob α-Strahlen oder ultraviolettes Licht, ist noch unentschieden. Im letzteren Fall wäre es Licht von sehr kleiner Wellenlänge. (Physikalische Ztschr. **6**. 778—79. 9/11. [26/9.*] 1905. Heidelberg-Meran; Ann. der Physik [4] **18**. 450—72.) W. A. ROTH-Berlin.

H. M. Gordin, *Über das kristallinische Alkaloid aus Calycanthus glaucus.* 2. Mitteilung. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 144; C. **1905**. I. 1029.) In der vorliegenden Abhandlung berichtet Vf. über die Darst. von *Salzen des Calycanthins* u. über die ersten Vers. zur Aufklärung der Konstitution dieses Alkaloids.

Calycanthin, $C_{11}H_{14}N_2 \cdot {}^1/_2H_2O$. Nitrat, $C_{11}H_{14}N_2HNO_3$, gedrungene, weifse Prismen, die nur bei Ggw. von etwas freier HNO_3 umkristallisiert werden können, wird bei 202° gelb und schmilzt bei 208—209° zu einer roten, sich bald schwärzenden Fl., ll. in h. W. u. h. A., swl. in der Kälte. Saures Sulfat, $C_{11}H_{14}N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, weifse, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 76° in seinem Kristallwasser zu einer dicken, trüben Fl., die bei ca. 186° klar wird. Das wasserfreie Salz bräunt sich bei 180° u. schmilzt scharf bei 184°. Neutrales Sulfat, $(C_{11}H_{14}N_2)_2H_2SO_4 \cdot 2^1/_2H_2O$, dem sauren Sulfat ähnliche Nadeln, die nicht in ihrem Kristallwasser, aber bei 226—227° schmelzen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 229°. Chloraurat, wird leicht reduziert und kann deshalb nur bei Ggw. von viel freier HCl erhalten, und mufs mit HCl-haltigem W. gewaschen werden. Es hat die aufsergewöhnliche Zus. $3(C_{11}H_{14}N_2HCl \cdot AuCl_3) \cdot 2C_{11}H_{14}N_2HCl \cdot 2^1/_2H_2O$. Stark dichroitische (orange und gelbe), mkr. Nadeln, schmilzt bei 191—192° zu einer dicken, trüben Fl., die auch beim Erhitzen auf 250° nicht klar wird. Im Vakuumexsikkator gibt es in wenigen Tagen alles W. ab und wird dunkelzimtbraun. Das wasserfreie Salz, das an der Luft wieder W. anzieht und orangefarbig wird, schm. bei 196°. Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot {}^1/_2H_2O$, lange, gelbe, seidenglänzende Nadeln, die bei 185° zu einer schwarzen Fl. schmelzen, das wasserfreie Salz schm.

bei 186—187°; swl. in W. und A. Das neutrale Oxalat, $(C_{11}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2C_2O_4$, kann leicht durch Einw. von Oxalsäure auf eine Lsg. von überschüssigem Calycanthin in Aceton erhalten werden. Kleine, weiße Nadeln, die sich bei 195° dunkel färben und bei 231° unter Aufbrausen schmelzen, l. in h. W. und A., wl. in der Kälte. Ein saures Oxalat von normaler Zus. wurde nicht erhalten, dagegen das anormal zusammengesetzte saure Oxalat, $3(C_{11}H_{14}N_2 \cdot H_2C_2O_4) \cdot C_{11}H_{14}N_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$, weiße Nadeln, die sich bei 165° zu bräunen beginnen u. bei 205—206° unter Aufbrausen schm., ll. in W., wl. in A. u. Aceton. $HgCl_2$-Doppelsalz, $(C_{11}H_{14}N_2HCl)_2 \cdot 2HgCl_2 \cdot 1^1/_2 H_2O$, F. wasserhaltig 184°, wasserfrei 186—187°. Das neutrale Tartrat konnte in fester, aber nicht kristallinischer Form, ein saures Tartrat nur in halbfester Form erhalten werden.

Von den beiden N-Atomen des Calycanthins ist eines sekundär, da bei Einw. von $NaNO_2$ auf eine salzsaure Lsg. des Alkaloids *Calycanthinnitrosamin*, $C_{11}H_{13}N_2NO$, entsteht. Dunkelgelbe, federige Nadeln (aus Pyridin), bräunt sich bei 172° und schm. bei 175—176° unter Aufbrausen, gibt sehr deutlich die LIEBERMANNsche Nitrosork. Nach der Methode von HERZIG und MEYER konnte die Ggw. einer CH_3N-Gruppe nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1418—29. Nov. 1905. Northwestern. Univ. School of Pharmacy.) ALEXANDER.

Ph. Barbier u. P. Sisley, *Über die symmetrischen und asymmetrischen Phenosafranine*. (Forts. von Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 998; C. **1905**. II. 1187.) Das asymm. Phenosafranin bildet sich, wie l. c. nachgewiesen ist, durch Oxydation eines äquimolekularen Gemisches von o,p-Diaminodiphenylamin und Anilin; es entsteht gleichfalls, u. zwar neben dem symm. Isomeren, bei der Oxydation eines Gemisches von 1 Mol. p-Phenylendiamin u. 2 Mol. Anilin. Die Einw. des p-Phenylendiamins auf Anilin in Ggw. eines Oxydationsmittels verläuft nach zweierlei Richtungen. Einmal tritt die Bindung des Diamins und Anilins in der p-Stellung zur Aminogruppe des Anilins ein unter B. eines Indamins, welches bei der Oxydation in Ggw. eines zweiten Anilinmoleküls symm. Phenosafranin liefert:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 + O_2 = 2H_2O + (NH_2)^4C_6H_4 \cdot N^1 : C_6H_4 : NH^4,$$

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4 : NH + C_6H_5 \cdot NH_2 + O_2 = 2H_2O + NH_2 \cdot C_6H_3 < {N \atop N} > C_6H_3 \cdot NH. \atop \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown C_6H_5$$

Im zweiten Fall tritt die erwähnte Bindung in der o-Stellung zur NH_2-Gruppe ein unter B. eines Aminoazinkomplexes, der bei der weiteren Oxydation in den früher beschriebenen blauen Körper übergeht. Durch einfaches Erhitzen wird dieser in das asymm. Phenosafranin umgelagert:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 + O_2 = 2H_2O + (NH_2)^4C_6H_3 < (NH)_2^{1,2} > C_6H_4,$$

$$NH_2 \cdot C_6H_3 < {NH \atop NH} > C_6H_4 + C_6H_5 \cdot NH_2 + O_2 = 2H_2O + NH : C_6H_3 < {N \atop N} > {C_6H_4 \atop \diagdown NH \cdot C_6H_5},$$

$$NH : C_6H_3 < {N \atop N} > {C_6H_4 \atop \diagdown NH \cdot C_6H_5} = NH : C_6H_3 < {N \atop N} > {C_6H_4 \atop \diagdown C_6H_4 \cdot NH_2}.$$

Diese letztere Rk. ist, wenn in neutraler k. Lsg. gearbeitet wird, verherrschend. Daher ist das kristallinische Phenosafranin des Handels ein Gemisch der beiden Isomeren; man trennt beide durch fraktionierte Kristallisation aus 2%ig. HCl, wobei ein blauvioletter Farbstoff, ein steter Begleiter der Phenosafranine, abfällt. Das Chlorhydrat des asymm. Phenosafranins bildet dunkelgrüne Blättchen, die kaum Metallglanz zeigen, dasjenige des durch Oxydation äquimolekularer Mengen von p-Diaminodiphenylamin u. Anilin gewonnenen symm. Phenosafranins harte, körnige Kristalle mit außerordentlich starkem Metallglanz. Vff. schlagen vor, das symm.

Phenosafranin *Indophenosafranin*, das asymm. *Azophenosafranin* zu nennen. Beide Chlorhydrate unterscheiden sich durch ihre Zus., Löslichkeit, Leitfähigkeit u. Absorptionskoeffizienten.

Die Chlorhydrate der beiden Safranine enthalten Kristallwasser, welches sie zwischen 120 u. 130° verlieren und im trockenen Zustande aus der Luft sehr rasch wieder aufnehmen. Das Chlorhydrat des Indophenosafranins kristallisiert mit 1,5, dasjenige des Azophenosafranins mit 3 Mol. W. 1 l W. von 24° löst 5,50 g des ersteren, 12,88 g des letzteren Chlorhydrats. Die Löslichkeit der beiden Chlorhydrate in NaCl-Lsgg. ist die folgende:

NaCl-Gehalt pro Liter:	50	25	10	5 g
Azophenosafraninchlorhydrat:	0,078	0,297	0,947	2,087 g
Indophenosafraninchlorhydrat:	0,037	0,070	0,240	0,331 g

Auch in verd. HCl ist das Chlorhydrat des Indophenosafranins schwerer l. als das Isomere; in n. HCl ist ersteres nahezu unl. Die Best. der Leitfähigkeit der wss. Lsgg. der beiden Chlorhydrate ergab, daſs bei gleicher Konzentration das Azochlorhydrat weit stärker leitet, als das Indoisomere, und daſs der Unterschied mit der Verdünnung wächst, daſs ferner die molekulare Leitfähigkeit des Indophenosafranins in den Verdünnungen von 0,625—2,50 g pro Liter so gut wie konstant ist, während diejenige des Azophenosafranins mit der Verdünnung wächst. Die mit Hilfe des Spektrophotometers von GOUY ausgeführten Messungen der Absorptionskoeffizienten lieſsen erkennen, daſs das Indoisomere stärker gefärbt ist, als das Azoisomere.

Die aus den Chlorhydraten durch Natronlauge abgeschiedenen und aus W. umkristallisierten freien Basen unterscheiden sich ebenfalls durch Aussehen und Löslichkeit. Das Indophenosafranin bildet grüne, stark metallisch reflektierende Blättchen, die sich bei 20° in W. zu 2,23‰, in 90%ig. A. zu 9,09‰ lösen, während das Azophenosafranin kleine, grüne, weit schwerere Kristalle vorstellt, die in W. zu 0,58‰, in 90%ig. A. zu 18,08‰ l. sind. In Bezug auf das Färbevermögen zeigt das symm. Phenosafranin und das aus demselben dargestellte Phenosafranin-azo-β-naphtol eine etwas blauere Nuance. Die Diazotierung verläuft beim symm. Phenosafranin rascher und vollständiger, als beim asymm. Isomeren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1190—98. 20/11. 1905.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Th. Bokorny, *Nochmals über die Wirkung stark verdünnter Lösungen auf lebende Zellen.* Vf. weist auf die Giftigkeit gewisser Schwermetalle (*Kupfer-, Quecksilber-* u. *Silbersalze*) in ganz enormen Verdünnungen auf lebende Mikroorganismen hin. Das Plasma dieser Zellen nimmt genannte Metalle noch aus Lsgg. von 1:100 Millionen heraus. Vf. führt die Erscheinung auf eine Bindung des Metalles mit dem Plasmaeiweiſs zurück, wodurch unlösliche, bezw. nicht diffusionsfähige Metalleiweiſsverbb. entstehen. Die Zelllen sammeln aus den verd. Lsgg. das Metall gewissermaſsen auf. Auch für *Anilinfarben* zeigen viele Zellen ein weitgehendes Aufsammlungsvermögen. Nimmt man groſse Mengen der Lsg. von Anilinfarbe und minimale Quantitäten der lebenden Zellen, so wirkt die Farblsg. auch tödlich. Dies zeigte sich deutlich bei *Diamantfuchsin, Fuchsin, Methylviolett. Viktoriaviolett* wird durch Hefe z. B. aus der Lsg. vollständig bis zu ihrer Entfärbung entfernt. Auch *Safranin, Methylenblau* wurden von den Zellen an sich gerissen. Farbstofflsgg. von 1:100000; ja sogar von 1:1000000 können lebende Zellen mit voller Sicherheit abtöten. Die Frage nach der Giftigkeit der Anilinfarben fällt mit der nach ihrem

Fällungsvermögen zusammen. Auch *Tannin* u. die gewöhnliche *Gerbsäure* verbinden sich mit dem Eiweifs des Plasmas der Zellen. Sie sterben aber nicht so rasch ab. Ebenso verhalten sich *Katechugerbsäure* und *Moringersäure*. In 1%- u. 0,1%iger H_2SO_4 sterben Infusorien rasch ab, in 0,01% tritt keine Einw. mehr ein. *HCl* wirkt noch in 0,001%ig. Lsg. Die Empfindlichkeit der einzelnen Zellen ist verschieden u. richtet sich nach der Reaktionsfähigkeit. *Weinsäure* ist erst in 0,01%ige Lsg. unwirksam. Vf. untersuchte weiterhin Mineralbasen, so $Ca(OH)_2$, $K(OH)$, *Dinatriumphosphat* (wirkt sehr kräftig), Na_2CO_3. Die einzelnen Zellen verhalten sich recht verschieden. — *Kaffein* in 0,1%ig. Lsg. wirkt zwar nicht giftig, ruft jedoch Zellveränderungen hervor, die jedoch rückgängig gemacht werden können. — Vf. führt auch die Wrkg. des Strychnins auf dessen Bindung mit Eiweifs zurück. Ebenso sollen *essigsaures Chinin*, *salzsaures Nikotin*, *Morphiumacetat* wirken. Bekannt ist die grofse Giftwrkg. der *Blausäure*. Niedere Organismen sind viel resistenter als höhere. *Formaldehyd* reagiert noch in grofsen Verdünnungen mit dem Plasmaeiweifs, ebenso auch andere Aldehyde, z. B. *Paraldehyd*, *Äthylaldehyd*. *Hydroxylamin* u. *Phenylhydrazin* wirken gleichfalls giftig. — Untersucht wurden ferner *Schwermetallsalze*, *salpetersaures Quecksilberoxyd*, $AgNO_3$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$, $AuCl_3$, *Bleiacetat*, $FeSO_4$, $NiSO_4$, $Cr(NO_3)_3$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, *Uransalze*, *Überosmiumsäure*. Kein einziges dieser Salze ist unschädlich, viele sind reaktionsfähig gegen lebendes Plasma. Auch die *Halogene* äufsern noch in grofser Verdünnung Giftwirkung, ebenso H_2O_2, *übermangansaure Salze*, $KClO_3$. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die im Original S. 218—222 wiedergegebene tabellarische Zusammenstellung verwiesen. (PFLÜGERS Arch. **110**. 174—226. 8/11. 1905.) ABDERHALDEN.

Th. Bokorny, *Übereinstimmendes Verhalten der Metalle der Kupfergruppe (Kupfer, Quecksilber, Silber) gegen Zellen der niederen Pflanzen*. Vf. hat früher schon festgestellt, dafs *Kupfersalze* in grofsen Verdünnungen noch giftig auf lebende Zellen wirken u. in ihnen aufgenommen werden. Auch *Quecksilber* u. *Silber* wirken so. Aus Verdünnungen von 1 : 1000000 reagieren diese Metalle noch auf das Protoplasmaeiweifs. *Bleisalze* reagieren bei einer Verd. von 1 : 100000 nur noch wenig. Noch weniger wirksam ist *Eisenvitriol*. In *Eisenchloridlsg.* von 1 : 100000 gingen Spirogyren innerhalb 24 Stunden nicht zugrunde. Auch die anderen Metallsalze wirken viel weniger giftig als die Vertreter der Kupfergruppe. Spirogyren und Cladophoren sterben in $AgNO_3$-Lsg. von 1 : 1000000 bei Aufbewahrung der Lsg. im Dunkeln nach 3 Tagen. Mit HCl und H_2S färben sich die Zellen schwarz. Diese Rk. gelingt sogar mit Verdünnungen von 1 : 10000000. Auch in Lösungen von 1 : 100000000 starben alle Zellen binnen 3 Tagen ab. Auch *Sublimat* wirkt in enormen Verdünnungen noch schädlich auf Zellen ein. Vergl. auch vorst. Ref. (Chem.-Ztg. **29**. 1201—2. 18/11. 1905.) ABDERHALDEN.

Andreas Kleemann, *Untersuchungen über Malzdiastase*. Nach kritischer Würdigung der bisher vorgeschlagenen Verff. zur Best. der *diastatischen Kraft* schildert Vf. ein hierfür geeignetes Verf., das sich an das von ROBERTS zur Best. der Verdauungskraft des Speichels und Pankreassaftes angegebene anlehnt, und das, wie Vf. zeigt, auch bei Ggw. von Gerstendiastase die Menge der Malzdiastase zu bestimmen gestattet. Man versetzt je 10 ccm einer 2% trockene l. Stärke (nach LINTNER) enthaltende Lsg., die sich in Reagensgläsern aus Jenaer Glas mit Marke bei 15 ccm befinden, mit steigenden Mengen eines Malzauszuges 1 : 200, bezw. 1 : 500 (bei Darrmalz 2,5—5, bei Grünmalz 1,0—2,5 Tle. Malztrockensubstanz auf 100 Tle. wasserfreie Stärke), füllt auf 15 ccm auf, erwärmt 3 Stdn. auf genau 55°, kühlt rasch ab, gieſst je 5 ccm in weifse, 200 ccm W. enthaltende Medizinflaschen und setzt je 5 Tropfen $^1/_{10}$-n. Jodlsg. zu. Aus derjenigen Lsg., die den gleichen rein-

gelben Farbenton (achromatischer Punkt) zeigt wie mit Jodlsg. allein versetztes W., berechnet sich die durch 1 Tl. Malztrockensubstanz verzuckerten Teile wasserfreier l. Stärke, welche Zahl mit F. J. bezeichnet wird.

Aufserdem hat Vf. das Fermentationsvermögen nach der Reduktionsmethode (F. M.) bestimmt, indem je 10 ccm derselben Stärkelsg. mit steigenden Mengen Malzauszug 3 Stunden bei 55° behandelt, abgekühlt und nach Zusatz von 20 ccm FEHLINGscher Lsg. 10 Min. im sd. Wasserbade erhitzt werden. Hier berechnet sich aus der Lsg., in deren Filtrat kein Cu mehr nachweisbar ist, wieviel Teile wasserfreier Stärke durch 1 Tl. Malztrockensubstanz so weit verzuckert wird, dafs daraus 77,5% Maltose gebildet werden. Bei gutem *Grünmalz* ist das Fermentativvermögen F. J. ziemlich konstant 3,0—3,2 mal gröfser als F. M., bei 4 Sorten Darrmalz war F. J. 3,28—5,0 mal gröfser als F. M. Man wird also bei Darrmalz Aufklärung über das Verhältnis des Zuckerbildungs- zum Stärkeumwandlungsvermögen erhalten können. Bei Verwendung von Auszügen aus Gerste- u. Malzgemischen zeigte sich, dafs der Gerstediastase bei F. M. eine stärkere Mitwrkg. zukommt als bei F. J. Aufserdem ist die Jodmethode einfacher auszuführen.

Mit Hilfe der beiden Methoden hat Vf. zu ermitteln gesucht, in welcher Weise die B. der Diastase vom Wassergehalt der *Gerste* abhängig ist. Neben Quellverss. wurden Keimverss. bei 10, 17,5 u. 23° (es wurde ein besonderer *Keimapp.* verwendet, in dem bei konstanter Temperatur die eintretende Luft stets vollkommen mit Feuchtigkeit gesättigt war), ferner Verss. ohne Einquellen, aber mit wiederholter Wasserzufuhr während des Keimens und endlich Keimverss. in fliefsendem W. ausgeführt. Hierbei hat sich der Hauptsache nach ergeben, dafs es für dieselbe Gerstensorte für jede Keimtemperatur einen bestimmten Wassergehalt der Gerste gibt, bei dem die gröfste Menge Diastase gebildet wird, dafs es auch darauf ankommt, wie die Wassermenge zugeführt und aufgenommen wird, und dafs die durch den Atmungsprozefs verursachten Substanzverluste um so gröfser sind, je gröfser die Menge W. ist, die beim Weichen oder sonstwie während des Keimens von der Gerste aufgenommen wird. Der Verlauf der Diastasebildung läfst sich nach den vom Vf. angegebenen Methoden in befriedigender Weise verfolgen. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 93—134. München. Agrik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) MACH.

Giacomo Rossi und **Sante de Grazia**, *Histologische und chemische Untersuchungen über die Zersetzung der Pflanzen.* Lebendige, in W. getauchte Erbsenpflänzchen wurden, wie Vff. u. CAPRARIS früher (Arch. d. Farmacol. sperim. 3) gezeigt hatten, vom *Bac. Comesii* völlig mazeriert. Es konnte aber bisher nicht festgestellt werden, ob in nebenher erprobten Kartoffelstücken Bac. Comesii nur die intrazellularen Pektinstoffe oder auch die Zellwände selbst auflöst. Neuere Verss. mit Medicago sativa bewiesen, dafs von Bac. Comesii sowohl die Pektinstoffe, als auch die Zellulose angegriffen werden.

Es wurden dann Verss. über die durch Einw. einiger Mikroben erfolgenden Veränderungen der Zellwände ausgeführt. Dazu dienten Hanfstengel u. als Organismen Bakt. coli, Bac. Comesii und mesentericus; eine Probe wurde mit einem Tropfen Fl. des im Freien mazerierenden Hanfgutes geimpft, eine andere zur Kontrolle steril gelassen. Die Dampfsterilisation und der nachfolgende Aufenthalt im Thermostaten bedingte einen gröfseren Verlust an Trockensubstanz des Hanfes, als bei der freien Röste. Es ist also nicht unbeschränkt geboten, die Vorgänge bei der Mazeration dampfsterilisierten Hanfes mit der natürlichen Röste zu vergleichen. Der Verlust an Trockengewicht hängt von dem einwirkenden Organismus ab und kann bei Anwendung von Reinkulturen eines einzigen Mikroben sogar höher ausfallen, als bei gemischter Einw. verschiedener Bakterien. Bac. Comesii hatte sich als kräftigster Mazerator erwiesen. Nach der Mazeration war der Zellulosegehalt

vermehrt; es fand eine „Zelluloseanreicherung“ statt. Die Pektinstoffe nahmen ebenfalls zu, mit Ausnahme der Probe mit Bac. Comisii, der dem natürlich ausröstenden Bakteriengemische am ähnlichsten einwirkte. Bei seiner Ggw. schwanden ca. $^3/_5$ der ursprünglich vorhandenen Pektinstoffe. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **15**. 212—15. 23/9. [Mai] 1905. Portici [Neapel.] Landw. bakt. Lab. Kgl. Landw. Hochschule.) PROSKAUER.

Ruggero Schiff-Giorgini, *Untersuchungen über die Tuberkelkrankheit des Ölbaumes.* Der von ARCANGELI festgestellte Erreger der erwähnten Krankheit, der *Bac. oleae*, ist vom Vf. näher studiert worden. Er ist aerob und beweglich, besitzt mehrere Geifseln und bildet Sporen, welche zur Verbreitung der Krankheit wesentlich beitragen. — Der Bacillus scheidet massenhaft Amylase aus, welche die Stärke der Pflanze in weiter Umgebung hydrolysiert. Darauf ist wahrscheinlich die Beschädigung der Wirtspflanze zurückzuführen. Aufserdem gewinnt der Saft der lebenden Zellen bis zu einer gewissen Entfernung um die Infektionsstelle kräftige lytische, agglutinierende u. bakterizide Wirksamkeit gegen Bac. oleae. Diese Wrkgg. gehen beim Kochen verloren; es handelt sich also um Antikörperbildung, wie sie schon längst bei Tieren bekannt ist. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **15**. 200 bis 211. 23/9. [Mai] 1905. Pisa. Pathol. Inst. Kgl. Univ.) PROSKAUER.

C. Delezenne, *Aktivierung des Pankreassaftes durch Calciumsalze.* Gleichwie NaF (1—2 %ig. Lsg.) die verdauende Wrkg. des Pankreassaftes aufhebt (C. r. de la Société de Biologie **1901**. 1164), hindert es auch die Wrkg. der Enterokinase auf den Pankreassaft. Um zu eruieren, ob die hemmende Wrkg. des NaF in einer Bindung der Calciumsalze, die bei der B. der Kinase eine Rolle spielen könnten, besteht, untersuchte Vf. die Wrkg. der Calciumsalze auf den inaktiven Pankreassaft. Bei gewissen Konzentrationen konnte ein aktivierender Einfluſs der Ca-Salze nachgewiesen werden. Die Wrkg. ist jedoch nicht mit der der Kinase identisch. Möglicherweise wird ein Proferment im Pankreassaft durch das Ca in ein Ferment mit den gleichen Eigenschaften wie die der Kinase des Darmsaftes übergeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 781—84. [13/11.* 1905.].) RONA.

P. Mazé, *Die Mikroben in der Käseindustrie. III. Die Fermente des Kaseïns.* Die in der Milch sich entwickelnden Bakterien wandeln das Kaseïn in die lösliche Form um; sie erzeugen die *Kasease*. Nur die abgebauten Eiweifsstoffe der Milch können den Milchbakterien den erforderlicher N als Nahrung bieten. Dieser Abbau ist einmal von der Menge der Kasease, dann aber auch von der Rk. der Milch abhängig. Die B. von Essig- und Milchsäure vernichtet die Kaseasewrkg., das Kaseïn gerinnt und wird in diesem Zustande nicht mehr von der Kasease gelöst. Bei Ggw. von Mikroben, wie Tyrotrix, Oidium, Mykodermen, die Laktose entweder nicht vergären oder sie völlig bis zur CO_2 abbauen, wird die B. von Kasease bedeutend gefördert; desselbe gilt für die NH_3-Bildner; da das NH_3 Kaseïn l., so findet eine kombinierte Wrkg. von NH_3 und Kasease statt, die eine starke Zers. des Kaseïns zur Folge hat. Vf. beleuchtet die Rolle, welche die einzelnen Fermente bei der Käsereifung spielen. (Ann. Inst. Pasteur **19**. 481—93. 25/8. 1905; Sep. vom Vf.) PROSKAUER.

R. O. Herzog, *Über den Temperatureinfluſs auf die Entwicklungsgeschwindigkeit der Organismen.* Bezugnehmend auf die Mitteilung von ABEGG über das im Titel erwähnte Thema (Z. f. Elektrochemie **11**. 528; C. **1905**. II. 837) weist Vf. auf seine Unterss. über die *Biologie der Hefe* hin (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 396; C. **1903**. I. 1236), in denen er zeigen konnte, daſs die VAN T'HOFFsche Regel bezüglich der Temperaturkoeffizienten der chemischen Vorgänge auch für die Askosporenbildung

der Hefe gilt: in einem bestimmten engen Intervall entspricht der Temperaturzunahme von 10° etwa eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Entwicklungsgeschwindigkeit. An einigen weiteren Beispielen, wie die Askosporenbildung der Hefe nach HANSEN, die Generationsdauer der Hefe (PEDERSEN), Keimung von Pflanzensamen (HABERLANDT, CANDOLLE), Entwicklung von Fischeiern (HERTWIG, PETER) wird der Gültigkeitsbereich dieser Regel demonstriert. Im grofsen und ganzen zeigen die angeführten Tabellen deutlich, dafs in einem bestimmten Intervall der Entwicklungskurve die Temperaturkoeffizienten pro 10° (Q_{10}), wie bei chemischen Vorgängen in der Nähe von 2—3 liegen, u. zwar meistens gerade für das Kurvenstück, in welchem der Vorgang am günstigsten für den Organismus verläuft. Bei etwas steigender Temperatur fallen die Temperaturkoeffizienten. — Der Sinn der angeführten Regel kann nur der sein, dafs in einem bestimmten Temperaturintervall bei den Entwicklungsvorgängen chemische Prozesse eine Hauptrolle haben dürften. — Bei tieferen Temperaturen, die aber noch keineswegs in der Nähe von 0° liegen müssen, sondern bei manchen Pflanzen, Bakterien bei 15—20°, steigen die Werte von Q_{10} stark an. Hier sind also die Geschwindigkeiten viel kleiner als im „normalen" Bereich der Kurve. (Z. f. Elektrochemie **11**. 820—22. 17/11. [26/10.] 1905. Karlsruhe. Chem. Inst. der techn. Hochschule.) RONA.

R. Abegg, *Noch ein Beitrag zum Temperatureinfluſs auf Lebensprozesse.* Vf. zeigt an zwei weiteren Beispielen die Gültigkeit der VAN'T HOFFschen Regel (siehe vorstehendes Referat) bei den vitalen Vorgängen. Das erste betrifft die CO_2-Produktion des Frosches (Rana esculenta). (H. SCHULZ, PFLÜGERs Arch. **14**. 90.) Wie es aus der Tabelle ersichtlich ist, beträgt der Wert des Temperaturkoeffizienten pro 10° innerhalb der „Behaglichkeitsgrenzen" des Tieres, 14—25°, etwa 2. Bei tieferen und höheren Temperaturen wird er erheblich gröfser. — Ferner ergaben Messungen der CO_2-Produktion bei Kaninchen bei variierten Körpertemperaturen für Q_{10} den Wert 1,9. (PFLÜGER, PFLÜGERs Arch. **18**. 355.) Bei Überschreiten der „Behaglichkeitsgrenzen" durch sehr kalte Bäder war der Wert für Q_{10} nicht mehr n. (Z. f. Elektrochemie **11**. 823. 17/11. [7/11.] 1905. Breslau.) RONA.

O. Loewi und **T. Ishizaka**, *Über die Wirkung von Muskarin auf das nicht oder unzureichend gespeiste Froschherz und die Gegenwirkung von Calciumsalz.* Die Muskarinvergiftung des in situ belassenen oder isolierten u. künstlich gespeisten Froschherzens bewirkt bekanntlich zunächst Abnahme der Schlagfolge. Die diastolische Ausdehnung des Herzens nimmt zu, die systolische Zusammenziehung wird meist schwächer, und schliefslich tritt Stillstand in Diastole ein. Die Anspruchsfähigkeit des Ventrikels ist dabei kaum herabgesetzt. Die Ursache des Ventrikelstillstandes ist offenbar der Ausfall der natürlichen Reize. Auch der Vorhof kommt zum Stillstand, jedoch aus anderer Ursache. Er verliert die Fähigkeit, sich zu kontrahieren. Bei unzureichender Zirkulation büfst auch der Ventrikel seine Kontraktionsfähigkeit ein. Als Ursache erwies sich das Fehlen von Kalk, denn bei Zufuhr von $CaCl_2$ blieb die Kontraktilität erhalten. (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 593 bis 595. 18/11. [8/11.] 1905. Wien. Parmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Eduard v. Zebrowski, *Zur Frage der sekretorischen Funktion der Parotis beim Menschen.* Die Sekretion der Parotis beim Menschen ist verschieden. Die Eigenschaften der Sekretion sind abhängig von der Gesamtheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften, die der Reizstoff im Augenblicke der Berührung mit der Mundschleimhaut besitzt. Die Quantität des Reizstoffes beeinfluſst hauptsächlich die Schnelligkeit der Sekretion. Sie ist etwa der Quadratwurzel aus der Quantität des Reizstoffes proportional. Die Intensität der Reisstoffe beeinfluſst die

Quantität und Qualität des Speichels. Der Kauakt ist von grofsem Einfluſs. Je mehr Asche der Speichel enthält, um so alkalischer ist er. Die digestive Kraft des Speichels ist um so gröfser, je gröfser sein Gehalt an organischer Substanz ist. (PFLÜGERS Arch. **110**. 105—73. 8/11. 1905. Kiew. Medizin Klinik.) ABDERHALDEN.

Max Schreuer, *Über die Bedeutung überreichlicher Eiweifsnahrung für den Stoffwechsel.* Bekanntlich nimmt das Eiweifs der Nahrung eine Sonderstellung ein. Während Fett und Kohlehydrate bei reichlicher Zufuhr keine Steigerung des Stoffwechsels bewirken, indem die Überschüsse einfach als Reserven deponiert werden, folgt über lange Zeit fortgesetzter Ernährung mit grofser Eiweifsmenge eine starke Steigerung des Sauerstoffverbrauchs. Vf. prüft die Frage, ob ein Eiweifsumsatz mit einer an überschüssigem Eiweifs reicheren Nahrung möglich ist, u. findet, daſs dies tatsächlich der Fall ist. Es findet eine Vermehrung des funktionierenden Zellmaterials statt. Diese Anreicherung des Körpers mit aktiver Zellmasse ist jedoch keine dauerhafte; vielmehr zeigt der Körper das deutliche Bestreben, sich auf den alten Status, der vor der Überfütterung mit Eiweifs bestand, wieder einzustellen. (PFLÜGERS Arch. **110**. 227—53. 8/11. 1905. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. kgl. landw. Hochschule.) ABDERHALDEN.

Angelo de Dominicis, *Über die Art der Giftwirkung der Blausäure.* Im Verfolg früherer Verss. (cf. C. **1905**. II. 265) konnte Vf. nach Zufuhr bedeutender Blausäuremengen (3 ccm einer 5 %ig. Lsg.) per os bei 6,5—11 kg schweren Hunden bei der Obduktion deutlichen Blausäuregeruch im Gehirn, aber nicht im Blute feststellen, während der chemische Nachweis der Blausäure (durch Überführung in Berlinerblau) im Blute stärker ausfiel, als in der gleichen Gewichtsmenge Gehirn. Um zu untersuchen, ob die im Gehirn nachgewiesene Blausäure nur im Blute dieses Organes enthalten ist, wurde ein wss. Auszug vom Gehirn von bestimmtem Hämoglobingehalt, und dieselbe Menge einer verd. Blutlsg. desselben Tieres vom gleichen Hämoglobingehalt chemisch auf Blausäure untersucht, wobei der Gehirnauszug deutliche, die Blutlsg. keine oder nur Spuren von Berlinerblaurk. zeigte. — Vf. nimmt daher eine gewisse chemische Affinität der Blausäure zur nervösen Substanz an. Die Blutveränderungen bei der Vergiftung würden einen Schutz gegen das Gift bilden, indem die gröfsere chemische Verwandtschaft des Blutes zur Blausäure die Wrkg. der freien Blausäure auf das Centralnervensystem hemmte. (Boll. Chim. Farm. **44**. 737—39. November. 1905. Pavia. Univ.-Inst. f. gerichtl. Medizin.) RONA.

Oskar Schultze, *Über die Frage nach dem Einfluſs des Lichts auf die Entwicklung und Pigmentierung der Amphibieneier und Amphibienlarven.* Auf Grund ausgedehnter Unterss. kommt Vf. zum Schlusse, daſs alle Strahlengattungen in gleicher Weise auf die Entw. der Eier von Amphibien und von deren Larven einwirken. Ein besonderes Verhalten des kurzwelligen Lichts wurde nicht beobachtet. Wenn auch in Einzelfällen ein Einfluſs der Belichtung auf die Pigmentbildung zweifellos besteht, so ist die Entw. des Pigments doch ein mit der Gesamtentw. des betreffenden Tieres so innig verknüpfter, durch die Vererbung fixierter Vorgang, daſs von einer allgemeinen Abhängigkeit von der Belichtung keine Rede sein kann. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 917—28. 9/11. [26/10.*] 1905.) ABDERHALDEN.

A. Heffter, *Studien über das Verhalten des Arsens im Organismus.* Vf. verfolgte an Menschen und Hunden die Ausscheidung des Arsens im Harn und Kot; seine Ablagerung in den Haaren und der Leber. Die angewandte Methode der Arsenbest. war kurz folgende. Die zerkleinerten Organe werden mit Kaliumchlorat und Salzsäure möglichst zerstört, dann filtriert, das chlorfreie, erwärmte Filtrat an-

dauernd mit H_2S behandelt. Der entstandene Nd. wurde abfiltriert, gewaschen und mit erwärmter Ammoniakflüssigkeit behandelt, die filtrierte Lsg. eingedampft und mit HNO_3 oxydiert. Nach Verdampfen der überschüssigen HNO_3 wurde der Rückstand mit Na_2CO_3 übersättigt und nach dem Trocknen mit Salpeter-Soda oxydiert. War viel Arsen vorhanden, so wurde die Lsg. mit NH_3 alkalisch gemacht u. mit Magnesiamixtur gefällt. War der Arsengehalt gering, so wurde die Lsg. der Schmelze mit H_2SO_4 eingedampft, die viel Dämpfe von Schwefelsäure zeigten. Nach dem Erkalten wurde die M. in W. gelöst, 15 ccm kons. H_2SO_4 zugefügt, und die Lsg. auf 100 ccm aufgefüllt. Die Best. des Arsens erfolgte dann durch Wägung des erzeugten Arsenspiegels. — Bei lang dauernder Eingabe von Arsen per os (zuletzt täglich 0,055 g As_2O_3) an einen Hund, fand Vf. etwa 4% im Harn, 13,7% im Kot wieder. Bei subkutaner Eingabe erscheinen von der eingespritzten Arsenmenge 18—19% im Harne und ein sehr kleiner Teil in Fäces wieder. Verss. an Menschen ergaben dasselbe Resultat. — Vf. bestätigt die schon von SCHIFF und anderen festgestellte Tatsache, daſs Arsen in den Haaren abgelagert wird. Man findet die Haare noch arsenhaltig, wenn nach Einnahme des Gifts Monate und Jahre verstrichen sind und die Leber und Knochen bereits arsenfrei gefunden werden. Die Leber sammelt einen groſsen Teil des Arsens an. — Vf. diskutiert zum Schluſs die über die Bindungsart des Arsens im Organismus und speziell in der Leber bestehenden Hypothesen. Die Annahme, daſs Arsen an Glycerin gebunden in das Lecithinmolekül eintritt und die Glycerinphosphorsäure ersetzt, entbehrt nach den Verss. des Vfs. eines experimentellen Beweises. Wahrscheinlicher ist aber, daſs das Arsen an Nukleïne gebunden ist. Es läſst sich durch Pepsinsalzsäure aus der Leber ein Prod. gewinnen, das gegen dieses Ferment widerstandsfähig ist und den gröſsten Teil des Arsens der Leber in sich schlieſst. Es handelt sich jedoch kaum um eine feste Bindung. Es ist im Gegenteil das Arsen nur adsorbiert. Auch tote Eiweiſsstoffe „binden“ Arsen. (Arch. internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie **15**. 399—417. Sep. v. Vf. Bern. Inst. f. medizin. Chemie u. Pharmakologie.) ABDERHALDEN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Meyer, *Apparat für die Kultur von anaeroben Bakterien und für die Bestimmung der Sauerstoffminima für die Keimung, Wachstum und Sporenbildung der Bakterienspezies.* Der App. besteht aus der Luftpumpe, dem Kulturvakuum u. dem Kulturmanometer. Um ein feuchtes Vakuum mit 22 mm Druck bei 21° C. (0,7 mg O im l enthaltend) zu erzielen, genügt die Münchener Wasserstrahlpumpe mit Hemmung. Eine gröſsere Verdünnung erzeugt man mit der GERYKschen Luftpumpe (FLEUSS' Patent) von A. PFEIFFER in Wetzlar. Vf. beschreibt dieselbe und ihre Art der Anwendung für die Anaerobenzüchtung. Das Saugrohr der Pumpe ist mit einer Trockenröhre verbunden, von welcher ein Kautschukschlauch zum Kulturvakuum führt. Sie hat den Zweck, das Öl der Pumpe frei von W. zu erhalten u. zugleich die Gase und Dämpfe, die aus den Bakterienkulturen entweichen können, soweit wie möglich zu absorbieren. Als Trockenröhre benutzt Vf. ein besonders gebautes U-Rohr, dessen einer Schenkel ein aus Glastrichterchen bestehendes Gestell mit P_2O_5 enthält; der andere Schenkel ist mit Bimsteinschwefelsäure beschickt. Eine am U-Rohr angebrachte Kugel dient zur Aufnahme der abtropfenden H_2SO_4. Die Rohre sind mit Glasstöpseln verschlossen und durch Vaseline abgedichtet. — Das Kulturvakuum besteht aus einem Cylinder mit Tubusdeckel, der mit eigenartigem Hahnbolzen verschlossen werden kann. — Das Kulturmanometer besteht aus einem Schalenstativ, das dazu dient, Kulturschalen aufzunehmen u. das Mano-

meter zu tragen. Die Best. der Höhe der Hg-Säule des Manometers kann bis auf ca. 0,5 mm genau ausgeführt werden, so daſs ca. 0,17 mg O im l mehr oder weniger gefunden werden könnten, als der Tatsache entsprechen würde.

Die App. können Verwendung finden zur Kultur und zur Trennung verschiedener O-empfindlicher Bakterienspezies, sowie zur Best. der O-Minima für Sporenbildung, -keimung und Wachstum der Spezies. Vf. erklärt die Verhältnisse, die im App. herrschen können, und die Berechnung des O-Gehaltes im l der verd. Luft des Kulturvakuums. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **15**. 337—49. 28/10. 1905. Marburg.) PROSKAUER.

Hans H. Pringsheim, *Über den Ursprung des Fuselöles und eine Alkohol bildende Bakterienform.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 486; C. **1905**. I. 687.) Vf. zeigt, daſs die Zus. der Fuselöle verschiedener Gärmaterialien eine auffallend übereinstimmende ist, daſs sie unter n. Umständen an höheren Alkoholen neben Amylalkohol Propyl- und Isobutylalkohol in gröſserer Menge und Alkohole mit mehr C-Arten in geringer Menge enthalten, und daſs n. Butylalkohol in ihnen nicht vorkommt. Alle Bildner höherer Alkohole unter den Bakterien erzeugen vorzugsweise n. Butylalkohol; Amylalkohol wurde aber bisher als Bakteriengärprod. noch nicht in faſsbarer Menge nachgewiesen. Vf. führt die Bakterien an, die höhere Alkohole produzieren, und hebt hervor, daſs n. Propylalkohol von den EMMERLINGschen Kartoffelbakterien, Isopropylalkohol von dem Kartoffelbacillus PRINGSHEIM, Isobutylalkohol vom GRIMBERTschen Bac. orthobutyricus und n. Butylalkohol von einer gröſseren Menge von Bakterien neben Buttersäure, angeblich in Abwesenheit von Buttersäure vom BEIJERINCKschen Granulobakter butylicum, dem „Butylferment par excellence", gebildet werden. Das WINOGRADSKIsche Clostridium Pasteurianum wird durch die Art sowohl der C-, wie der N-Nahrung sehr in Bezug auf die B. von Alkoholen beeinfluſst. WINOGRADSKI gibt an, daſs es A., n. Propyl-, Isobutyl- und n. Butylalkohol erzeugen könne. Die Alkoholbildner unter den Bakterien, mit Ausnahme des letzteren, liefern weit gröſsere Mengen Buttersäure, als der Zus. des Fuselöles entspricht. Infolgedessen ist die Theorie der Fuselölbildung durch Bakterien aufzugeben, u. an ihrer Stelle muſs man die B. höherer Alkohole auf die Zers. des Hefeeiweiſses zurückführen.

Im 2. Teile werden die Bakterien des Typus B. mobilis non liquefac., die aus Kohlehydraten Buttersäure bilden, zusammengefaſst; es wird ihre bewiesene u. vermeintliche Identität kritisiert und angeführt, daſs manchen Arten — sicher der aus amerikanischer Kartoffel — die Fähigkeit zukommt, konstant höhere Alkohole zu liefern. Weiterhin wird auf verschiedene Einzelheiten des Wachstums und der Sporenbildung der Anaeroben hingewiesen. Beim Zusammenwirken eines Buttersäurebacillus und des Sacchar. cerevisiae auf eine mit Malz hydrolysierte Kartoffelmaische lieſsen sich höhere Alkohole nicht nachweisen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **15**. 300—21. 28/10. [Juli.] 1905. Cambridge. Mass. Chem. Lab. HAVARD-Univ.) PROSKAUER.

B. Gosio, *Indikatoren des Bakterienlebens und ihre praktische Bedeutung.* Die *Tellurite* und *Selenite* können als gute Erkennungszeichen des Bakterienlebens gelten, da sie durch Mikroben zers. u. in gefärbte (schwarze, bezw. rote) Reduktionsprodd. umgewandelt werden, welche die Mikroorganismenzellen pigmentieren. Die Tellurite bieten in dieser Hinsicht die gröſste Garantie, teils weil sie beständiger sind, teils weil die farbige Rk. leichter wahrzunehmen ist. Die Keime müssen sich gut entwickeln können u. eines aktiven Stoffwechsels fähig sein, um das Kaliumtellurit zu reduzieren. Die Dosis des letzteren darf nicht über die Grenzen hinausgehen, jenseits welcher die Mikroorganismen sie nicht mehr vertragen. Nicht alle

Kulturböden sind der Rk. gleich günstig; in Nährbouillon und Milch tritt sie am leichtesten hervor, in anderen, in denen besonders Eiweifs vorherrscht (z. B. den Seris) vollzieht sich die Reduktion mit einer gewissen Verzögerung. Durch Zusatz von etwas Zucker (0,5 oder 1% Saccharose) wird die Empfindlichkeit der biotellurischen Rk. wesentlich gesteigert.

Besonders energisch reduziert Staphyloc. pyog. aur. das Tellurit, schwächer wirkt Bac. tetani. Im allgemeinen besitzen jedoch die Bakterien (nur mit seltenen Ausnahmen) die Fähigkeit der Reduktion des Tellurits. Die höchste Leistung der Rk. wird erreicht bei den gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen, wenn nämlich die gemeiniglich im atmosphärischen Staub sich findenden Keime eine symbiotische Entw. annehmen. Das Kaliumtellurit zeigt also besonders solche gewöhnliche Verunreinigungen an. Tote Bacillenkörper können mit dem Tellurit unter gewöhnlichen Umständen in Berührung bleiben, ohne es merklich zu zersetzen. Wird der Kontakt viele Tage hindurch fortgesetzt, so können einige Keime (z. B. Typhusbacillen), namentlich bei höherer Temperatur, eine schwache aschgraue Farbe annehmen, andere dagegen (Vibrio cholerae, Bac. pestis) zeigen ein negatives Verhalten.

Das Kaliumtellurit ist geeignet, die Sterilität von Fll., die zu Injektionen bestimmt sind, anzuzeigen. Fll., in denen keine Spur von Bräunung bemerkbar ist, würden als steril zu betrachten sein, auch wenn sie trübe wären; die Beobachtungszeit bemifst Vf. auf 1—5 Tage. Die Fll. werden durch den Zusatz des Tellurits in ihrer Anwendung nicht beeinflufst, da die für die Rk. in Betracht kommende Menge des Reagens unschädlich ist. Das Salz reagiert nämlich schon in Verdünnungen von 1:150000 u. 200000. Die Reduktion des Salzes durch chemische oder physikalische Bedingungen läfst sich leicht ausschalten. (Z. f. Hyg. **51**. 65 bis 125. Rom. Mikrobiol. Lab. Kgl. ital. Gesundh.-Amt.) PROSKAUER.

F. W. J. Boekhout u. J. J. Ott de Vries, *Über die Edamerkäsereifung.* Im Anschlufs an ihre frühere Arbeit (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **7**. 817; C. **1902**. I. 129) stellten Vf. fest, dafs alle Versuchskäse, welche mit Milchsäurebakterien geimpft waren, keine Reifung zeigten; Pepsine des Labs sind ohne Einfluſs auf den Reifungsprozefs. Die aus Käse isolierten Stäbchenbakterien (l. c.) verursachten keine Reifung, sondern nur eine Milchsäuregärung im Käse; auch die Symbiose der letzteren mit Milchsäurefermenten war nicht fähig, die Reifung herbeizuführen; das gleiche wurde für einen aus Käse isolierten Diplokokkus beobachtet. Das Kultivieren stabförmiger Bakterien in tiefen Kulturen entweder in Käse- oder Molkengelatine hatte keinen Einfluſs auf die Reifung des Edamerkäses. — Vff. untersuchten ferner den Einfluſs des Salzens auf diesen Prozefs, wobei sie die Verteilung des NaCl im Käse berücksichtigten und bestimmten. Sie folgern aus den Vers., dafs der Organismus, der die Reifung verursacht, einen plötzlichen, ziemlich hohen NaCl-Gehalt vertragen kann. Die bei der Reifung des Käses gebildete Milchsäure wird im Laufe des Prozesses durch die Basen gebunden, die sich in der Käsemasse befinden. Namentlich gilt dies für den unl. Kalkgehalt, der für die Käsereifung dadurch von grofser Bedeutung wird. Aufser den grofsen Kristallglomeraten von Calciumlaktat findet man noch ganz kleine Anhäufungen von Kristallen im Edamerkäse, die aus Calciumphosphaten bestehen.

Die Menge der flüchtigen Fettsäuren, welche in einem 6 Monate alten Edamerkäse bestimmt wurde, stimmte mit der von ORLA JENSEN (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **13**. 161; C. **1905**. I. 397) angegebenen überein u. entsprach pro kg Käse 156 ccm $^1/_{10}$-n. Barytlsg. Ameisensäure war darunter nicht nachzuweisen, dagegen Capronsäure; im 7 Tage alten Käse fehlte auch letztere. Der NH_3-Gehalt geht während der Reifung des Edamerkäses zurück. (Centr.-Bl. f. Bakter. u.

Parasitenk. II. 15. 321—34. 28/10. 1905. Hoorn (Holland). Bakt. Lab. Landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

Hugo Fischer, *Zweiter Beitrag zur Kenntnis der Lebensbedingungen von Stickstoff sammelnden Bakterien.* (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 33; C. 1905. II. 757.) Das V. von Azotobakter chroococcum ist an einen Minimalgehalt des Bodens an CaO, vermutlich 0,1%, gebunden; ob MgO den CaO würde vertreten können, ist noch unentschieden. Die Ansicht von BEIJERINCK, Azotobakter assimiliere selbst nicht den molekularen N, sondern lasse dies durch andere Bakterien tun und wirke seinerseits nur als Eiweifsspeicher, hat nach einigen Beobachtungen wenig für sich.

Das Azotobakter übersteht die Austrocknung lange Zeit; sogar über 1 Jahr trocken gelegene Kulturen gingen nach Übergiefsen mit neuer Nährlsg. üppig auf. Er ist daher leicht durch den Wind übertragbar. Diese Übertragung ist aber dann nur erfolgreich, wenn das Bakterium den ihm zusagenden Boden vorfindet. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15. 235—36. 23/9. 1905. Bonn-Poppelsdorf. Inst. f. Bodenlehre u. Pflanzenbau der landw. Akad.) PROSKAUER.

Josef Reinelt, *Beitrag zur Kenntnis einiger Leuchtbakterien.* Bakterium phosphoreum (COHN) MOLISCH, phosphorescens FISCHER und Bakterium Pflügeri (LUDWIG) REINELT sind zwar verwandte, aber verschiedene Bakterienarten. Vf. beschreibt die genannten Bakterien. Das Leuchten des Fleisches toter Schlachttiere wird in der Regel nur vom Bakt. phosphoreum (COHN) MOLISCH verursacht; ein Leuchten des Fleisches, hervorgerufen durch zufällige Infektion mit einem Leuchtbakterium des Meeres, erscheint jedoch nicht ausgeschlossen. Das von FOÀ und CHIAPELLA gefundene und beschriebene Leuchtbakterium, Photobakterium italicum, gehört zur Gattung Pseudomonas und sollte den Namen *Pseudomonas italica* (*Foà et Chiapella*) *Reinelt* führen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasikenk. II. Abt. 15. 289—300. 28/10. 1905. Prag.) PROSKAUER.

W. Henneberg, *Die im lagernden Essig lebenden Organismen und die bei der Pasteurisierung des Essigs anzuwendenden Temperaturen.* Der mit Hilfe der Essigbakterien erzeugte Essigsprit u. Weinessig (Gärungsessig) ist bekanntlich beim Lagern in Fässern oder nicht luftdicht verschlossenen Flaschen nicht „haltbar", indem er trübe wird, sich auf seiner Oberfläche Pilzhäute bilden, oder mehr oder weniger dicke, gallertartige Schleimmassen die Fl. durchsetzen. Im Zusammenhang steht oft eine Abnahme des Säuregehalts des Essigs. Die Veränderungen werden durch Organismen hervorgerufen, u. zwar sind es im wesentlichen folgende Arten: 1. Essigaale und fein verteilte Essigbakterien (z. B. ascendens), welche das Trübwerden verursachen; 2. Kahmhefen oder Essigbakterien erzeugen eine Pilzhaut auf der Oberfläche; 3. Schleimessigbakterien (B. xylinum) bilden dicke Schleimmassen im Essig. Die genannten Lebewesen entwickeln sich in säureschwachem Essig rascher als in starkem. Am empfindlichsten gegen gröfsere Mengen Essigsäure ist die *Kahmhefe*, deren Entw. schon bei einem Gehalt des Essigs an Essigsäure von 4% gehemmt wird; Vermehrung der Essigaale ist nur in Essigen unterhalb 6% Säuregehalt zu befürchten; am widerstandsfähigsten sind einige Bakterienarten, die in Essig mit mehr als 11% S. noch gedeihen können. — In sehr vielen Fällen ist daher eine Entfernung der genannten Lebewesen aus dem fertigen Essig angebracht, durchaus notwendig aber da, wo bei Anwendung von Reinkulturbakterien ein von Bakterien, Kahmhefen etc. befreiter Ansäuerungsessig zur Herst. der Essigmaische benutzt werden soll. Die Entfernung geschieht am besten durch Pasteurisieren. Vf. hat in mehreren Versuchsreihen die Abtötungstemperaturen für die einzelnen Organismen festgestellt. Die Abtötungstemperatur der Essigaale in 3- u. 6%ig.

Essig ist bei kurzer Erhitzungsdauer 47,5°, in 12,3%ig. etwas niedriger, 45°. Kahmhefen vermögen in 3%ig. Essig bei 55° noch zu leben, bei 60° nicht mehr. Das Abtöten der Essigbakterien erfolgt sicher durch kurzes Erhitzen auf 48—50°, oder 2 Minuten langes Erhitzen auf 46°. Die älteren Angaben, daſs zur Abtötung ein 1-stg. Erhitzen auf 55—60° nötig sei, sind demnach zu korrigieren. (Deutsche Essigindustrie 9. 369—72. 17/11. 1905. Techn.-wissensch. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe Berlin.) HÖNIGSBERGER.

Agrikulturchemie.

W. Zielstorff, *Agrikulturchemie.* Bericht über Arbeiten des ersten Halbjahrs 1905. (Chem. Ztschr. 4. 491—95. 1/11. u. 505—7. 15/11. 1905. Insterburg.) WOY.

F. Schucht, *Die Bodenarten der Marschen.* Das bei geologischen Unterss. des Vfs. im Gebiet der Nordseemarschen, vor allem der Wesermündung gewonnene Material wurde auch vom landwirtschaftlichen Gesichtspunkte aus bearbeitet. Neben der mechanischen Zus. (es werden Schlicksand, Schlicklehm und Schlickton unterschieden) verfolgt Vf., von der Unters. der jüngsten unverwitterten *Schlickabsätze* ausgehend, die Veränderungen, welche die älteren Böden im Laufe der Zeit durch Verwitterung, chemische Umsetzung und Kultur erlitten haben. Es wurde hierbei die Bewegung des kohlensauren Kalkes, als desjenigen Konstituenten, der die Verwitterungsvorgänge am schärfsten erkennen läſst, der P_2O_5, des N, des K_2O, des Eisenoxyds und der Tonerde, sowie der Schwefelsäure, die bei der sogenannten *Pulvererde* u. dem von dieser durch sein Gehalt an FeS_2 unterschiedenen *Maibolt* Bedeutung besitzt, in Betracht gezogen und auſserdem der Einfluſs der noch vielfach als Meliorationsmittel verwendeten „*Wühlerde*“ auf die Zus. der Marschböden beleuchtet. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (J. f. Landw. 53. 309—28. 30/10. 1905.) MACH.

Th. Schlœsing fils, *Nitrate und Nitrite als Düngemittel.* Calciumnitrat und -nitrit erwiesen sich als dem Natriumnitrat und -nitrit gleichwertige Düngemittel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 745—6. [13/11. 1905.].) RONA.

W. Krüger, *Über die Bedeutung der Nitrifikation für die Kulturpflanzen.* Zur weiteren Klärung der Frage, ob der NH_3-N von den Kulturpflanzen als solcher aufgenommen u. verwertet wird, oder ob es dazu einer Nitrifikation bedarf, wurden zahlreiche Verss. durchgeführt, aus deren Ergebnissen Vf. zu folgenden hauptsächlichsten Schlüssen gelangt: 1. Senf, Hafer und Gerste scheinen sich dem NH_3- und dem Nitrat-N gegenüber gleich zu verhalten; beide *Stickstoffformen* erwiesen sich für ihre Ernährung gleichwertig. — 2. Die Kartoffel scheint den NH_3-N vorzuziehen, der jedenfalls dem Nitrat-N in der Wrkg. keineswegs nachsteht. — 3. Die Rübe nimmt ganz entschieden die Salpetersäure lieber auf und verwertet sie besser als das Ammoniak; Ggw. von Salpetersäure fördert besonders die Entw. des Wurzelkörpers. — 4. Die häufig beobachtete geringere Wirksamkeit des NH_3-N in der Praxis ist wohl weniger auf den ungleichen physiologischen Wert der beiden N-Quellen, als auf andersartige Umstände, vor allem auf mikrobiologische Vorgänge im Boden zurückzuführen. — 5. Fast alle sterilen Gefäſse geben bei Düngung mit l. N-Verbb. eine geringere Ernte oder gegenüber den Gefäſsen ohne N-Düngung keine entsprechende Mehrernte; der Grund hierfür dürfte auch in mikrobiologischen Vorgängen zu suchen sein.

Die Kulturpflanzen können also nicht allein NH_3 als N-Quelle verwerten, sondern sind auch mehr oder weniger imstande, diese Quelle in demselben Maſse,

wie den Nitrat-N auszunützen. Die Nitrifikation ist daher kein so durchaus notwendiger Vorgang für die Kulturpflanzen, wie es für gewöhnlich angenommen wird. (Landw. Jahrbb. **34**. 761—82. 23/10. 1905. Halle a/S. Bakteriol. Abteil. d. agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

W. Krüger, *Einfluſs der Düngung und des Pflanzenwuchses auf Bodenbeschaffenheit und Bodenerschöpfung.* Bei seinen Unterss. über die Bedeutung der Nitrifikation (s. vorst. Ref.) hat Vf. beobachtet, 1. daſs bei Herst. der Extrakte aus dem ursprünglich gleichen Boden der Vegetationsgefäſse das Absetzen des mit W. ausgeschüttelten Bodens je nach den Umständen (Düngung und Pflanzenart) sehr verschieden schnell und unvollständig von statten ging und 2., daſs die zur Prüfung auf NH_3 notwendige vorherige Ausfällung von CaO u. MgO durch Na_2CO_3 u. NaOH sehr ungleiche Mengen an l. *Kalk-* und *Magnesiasalzen* in den einzelnen Bodenextrakten erkennen lieſs. Bei näherer Verfolgung dieser Erscheinungen hat sich ergeben, daſs das schlechte Absetzen, Undurchlässigwerden und Verschlämmen des Bodens und seine Neigung zur Krusten- und Kloſsbildung bei *Chilesalpeter*düngung nicht auf der Ggw. des Natronsalpeters als solchem beruht, sondern wohl in erster Linie nur durch die Weigerung der Natronaufnahme seitens der Pflanzen u. B. von Na_2CO_3 bewirkt wird. Kartoffeln u. Senf lösen die genannten Erscheinungen stark aus, während Futterrüben und Gerste nur eine kaum merkliche Veränderung bewirken. Das Verhalten der Pflanzen gegenüber anderen Na-Salzen bedarf noch der weiteren Untersuchung.

Bezüglich der zweiten Beobachtung hat sich herausgestellt, daſs Düngung mit *schwefelsaurem Ammonium*, die Löslichkeit der Ca- u. Mg-Verbb. im Boden erhöht, während Na-Salze, besonders kohlensaures Natrium sie herabsetzen. Der geringere Gehalt der mit Na-Nitrat gedüngte Gefäſse an l. Ca- und Mg-Verbb. gegenüber den Gefäſsen ohne N-Düngung scheint daher nicht allein das Ergebnis der Mehraufnahme durch die bei N-Düngung besser entwickelten Pflanzen zu sein, sondern zum Teil auch auf der Wrkg. des bei einzelnen Kulturpflanzen bei Chilesalpeterdüngung gebildeten Natriumcarbonats zu beruhen. (Landw. Jahrbb. **34**. 783—804. 23/10. 1905. Halle a. S. Bakteriol. Abt. d. agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

H. Wilfarth, H. Römer und **G. Wimmer**, *Über die Nährstoffaufnahme der Pflanzen in verschiedenen Zeiten ihres Wachstums.* Vff. haben die Zu-, bezw. Abnahme der Trockensubstanz und ihres Gehaltes an N, K_2O, Na_2O, P_2O_5 u. Stärke (*Kohlehydrate*, die durch 1stdg. Erhitzen von 5 g Substanz mit 100 ccm W. auf 100°, 2stdg. Behandeln mit Diastaselsg. bei 50—60° und Inversion des Filtrates mit HCl in reduzierende Zucker überführbar waren) bei verschiedenen Kulturpflanzen durch fortlaufende Unterss. der in ihre einzelne Teile zerlegten Pflanzen zu verfolgen gesucht. Die Ergebnisse werden in folgenden Sätzen zusammengefaſst: 1. Die Nährstoffaufnahme vollzog sich nicht gleichmäſsig; Gerste, Sommerweizen, Erbsen u. Senf hatten das Maximum der Nährstoffe schon etwa zur Zeit der Blüte und des beginnenden Fruchtansatzes aufgenommen, bei den Kartoffeln wurde dieses Maximum erst in der letzten Ernte erreicht. — 2. Die von Gerste, Sommerweizen, Erbsen u. Senf im Maximum aufgenommenen, hier durch Analyse bestimmten Nährstoffmengen verblieben in dieser Menge nicht dauernd in den Pflanzen. Mit Ausnahme der P_2O_5 wanderte ein mehr oder weniger groſser Teil der Nährstoffe, wenn die Pflanzen ihrer Reife entgegengingen, in den Boden zurück. — 3. Diese Rückwanderung schien von der Menge der den Pflanzen zur Verfügung stehenden Nährstoffe abhängig zu sein. Bei Mangel eines Nährstoffes (hier nur für K_2O-Mangel festgestellt) war die Rückwanderung eine relativ gröſsere als bei voller Ernährung. — 4. Bei Kartoffeln fand eine Rückwanderung in den Boden nicht statt. — 5. Das im

ganzen erzeugte Trockengewicht nahm bei allen Pflanzen bis zur Reife zu, es sei denn, dafs durch den Mangel eines Nährstoffes dem Wachstum schon früher Einhalt getan wurde. — 6. Die erzeugte Stärkemenge nahm unter allen Umständen bei allen Pflanzen, mit Ausnahme des Senfes, bei dem in den Körnern die Stärke durch Fett ersetzt wird, bis zur Reife der Früchte zu. (Landw. Ver.-Stat. **63**. 1—70. Bernburg. Vers.-Stat.) MACH.

K. Andrlík und **B. Mysik**, *Schofsrübe und normale Rübe.* Vff. hatten vergleichende Studien zur Ermittlung der Unterschiede in der Zus. der Schofs- u. der normalen Rübe angestellt. Die in Tabellen niedergelegten Befunde ergeben, dafs, was zunächst die Wurzel der Schofsrübe betrifft, deren Gewicht gröfser und auch kleiner sein kann als bei normaler Rübe, ebenso ihr Zuckergehalt. Die Wurzel der Schofsrübe ist aber ärmer an Kali, Phosphor- und Schwefelsäure, reicher an Kalk und Magnesia, ärmer an Stickstoff überhaupt, wie auch an Ammoniak- und Amid-N, ferner an schädlichem N. — Die Menge des Markes überstieg jene bei normaler Rübe nur wenig. — Die Schofsrübe verbrauchte zu ihrer Vegetation mehr Nährstoffe, Kali, Stickstoff und Phosphorsäure; diese aber wurden in den oberirdischen Organen aufgespeichert. Sie bildete mehr organische Substanz als die normale Rübe und sammelte sie hauptsächlich in ihren oberirdischen Organen an; von diesen entfielen auf Zucker blofs 46—50%, bei der normalen Rübe hingegen 54—69%. Der gröfste Anteil der zuckerfreien, organischen Substanz entfiel auf das Mark. — Diese Tatsachen lassen darauf schliefsen, dafs die Schofsrüben eine höhere Lebensenergie entwickeln, was mit den bisherigen Anschauungen, die das Entstehen der Schofsrüben auf eine Hemmung des Wachstums teils durch Witterungseinflüsse, teils bei der Bearbeitung zurückführen, nicht übereinstimmt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 61—70. November 1905. Prag. Versuchsstation f. Zuckerindustrie.) RONA.

K. C. Neumann, *Über den Zusammenhang zwischen der Witterung und der Vegetation der Rübe.* Bekanntlich bewirken Niederschläge eine Vergröfserung der Wurzel u. des Krautwerkes der Rübe, während sonniges Wetter die Zuckerbildung in der Wurzel befördert. Aufzeichnungen aus 11 Zuckerfabriken im nordwestlichen, mittleren und östlichen Teile Böhmens, die die Zunahme des Wurzelgewichtes und des Zuckergehaltes mit den Niederschlägen und der Sonnigkeit der Witterung vergleichen, illustrieren diese Verhältnisse. — Ferner kann Vf. zeigen, dafs seine Ansicht, der normale Zuwachs in einer Vegetationswoche für eine Rübenwurzel betrüge 6 g Zucker in den beiden Hauptmonaten, August und September, auch auf Grund der diesjährigen Erfahrungen ihre Geltung behält. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 79—83. Nov. 1905. — Aus d. Generalversammlung d. ostböhm. Zuckerfabrikanten-Vereins am 8/9. 1905. in Brandeis a. d. Adler.) RONA.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. B. Negri, *Kristallographische Untersuchung des Carborundums.* Vf. erklärt die tafelförmigen oder pyramidalen Kristalle für hexagonal (ditrigonal-skalenoedrisch). (Rivista di miner. e cristall. ital. **29**. 33—89; Z. f. Kristall. **41**. 269—71. 17/10. 1905. Genua. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

G. d'Achiardi, *Die Bildung des Magnesits auf der Insel Elba. I. Grube von d'Oggi (San Piero in Campo).* Die Grube der Grotta d'Oggi ist in Granit eingeschlossen, der eine Apophyse aussendet. Vf. fand in der Grube granitische Ge-

steine, cordierit- u. turmalinführenden Cornubianit, anthophyllitführenden Peridotit, Serpentin- u. Amphibolserpentingesteine, Amphibolite mit Zoisit, amphibolführende Pyroxenite. Die B. des Magnesits leitet Vf. von den Serpentingesteinen her, und zwar soll die Ursache, welche die Gesteine veränderte, endogenen Ursprungs sein. Der Magnesit bildet Äderchen von nicht über 10 cm Mächtigkeit. Von den Analysen gibt 2. die Zus. der härteren Varietät.

	H_2O (bei 110°)	H_2O (über 110°)	CO_2	MgO	CaO	Na_2O, K_2O	Rückstand	Summe
1.	2,28	2,08	43,86	41,94	0,99	Spur	9,01	100,16
2.	1,47	44,86		40,36	0,63	—	12,61	99,93

(Memorie Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa. **20**. 86—134; Z. f. Kristall. **41**. 264—65. 17/10. 1905. Pisa. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

F. Millosevich, *Einige Beobachtungen über den grünen Anglesit von Montevecchio (Sardinien).* Der grüne auf einem Gange von Bleiglanz, Pyrit u. Limonit vorkommende, oft von Limonit bedeckte Anglesit, sollte nach BORNEMANN durch Kupfersulfat gefärbt sein. Vf. fand kein solches, wohl aber Eisensulfat, so dafs dieses färbend auftreten dürfte, zumal da der Anglesit der reinen körnigen Bleiglanzdrusen farblos ist. (Rivista di Min. e Crist. ital. **30**. 28—33; Z. f. Kristall. **41**. 272—73. 17/10. 1905. Catania. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

B. Neumann, *Aufsergewöhnlich grofse Molybdänglanzkristalle.* Vf. beschreibt eine Gruppe von sehr grofsen Molybdänglanztafeln, vergesellschaftet mit Quarz u. Bergkristall, aus den Kingsgatelagern von Neu-Süd-Wales; der gröfste Kristall (vgl. Abb. im Original) mifst in der Längsachse 10,5 cm, in der Breite 7—8 cm, in der Dicke 5 cm; die Tafel scheint aus einzelnen Lamellen zu bestehen. Dieser Molybdänglanz ist sehr rein, enthält 99% MoS_2 und eignet sich besonders zur Darst. von Ferromolybdän. — In den dortigen Lagern finden sich Molybdänerze mit Quarz u. Wismuterzen als Ausfüllungen in Röhren oder Pfeifen im Granit. In Quarzkristallen sind oft spiegelblanke MoS_2-Blättchen eingeschlossen, manchmal finden sich auch ungewöhnlich grofse Molybdänglanzmassen zusammen. (Chem.-Ztg. **29**. 1186—87. 15/11. 1905. Darmstadt.) BLOCH.

Franz Neugebauer, *Über eine neue chemische Untersuchung des Dognácskaits.* KRENNER stellte auf Grund einer Analyse MADERSPACHS den Dognácskait auf, nach einer späteren Analyse hätte Wittichenit ($Bi_2S_3 + 3Cu_2S$) vorgelegen. Vf. fand D. 6,72—6,79 gegenüber 5 beim Wittichenit, ferner die Zus. 17,91 S, 71,88 Bi und 10,04 Cu, so dafs die Formel $Bi_4Cu_2S_7$ oder $2Bi_2S_3 + Cu_2S$ lautet. Nach diesen Ergebnissen ist der Dognácskait als selbständiges Mineral zu betrachten. (TSCHERMAKS Mitt. **24**. 323—26. [6/3. 1905.] Wien.) ETZOLD.

G. d'Achiardi, *Analysen von einigen italienischen Bauxitmineralien.* Die Proben stammen von Lecce dei Marsi (Pescina), 1. u. 3. waren ziegelrot, 2. u. 4. schmutzig

	H_2O (bei 110°)	Glühverl.	SiO_2	TiO_2	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
1.	1,71	11,07	3,98	2,06	Sp.	44,86	35.36	0,16	Sp.	100,20
2.	1,74	10,70	9,81	1,86	Sp.	43,42	33,02	0,25	Sp.	100,80
3.	1,73	10,97	5,98	1,39	0,14	43,41	35,53	0,70	Sp.	99,85
4.	1,57	15,74	6,28	2,70	Sp.	41,13	24,81	8,24	Sp.	100,47

rötlich und pulverig. Für die Analysen wurde das Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat angewendet. Fe wurde als Fe_2O_3 berechnet. Durch H_2SO_4 ging in

Probe 1. das Aluminium in Lsg., der gröfste Teil des Ti blieb im Rückstand. (Processi verbali Soc. Tosc. di Sc. Naturali. Pisa. **13**. 93—96; Rassegna Mineraria **18**. 214—16; Z. f. Kristall. **41**. 261. 17/10. 1905. Pisa. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Axel Hamberg, *Mineralogische Studien. 24. Die Selbständigkeit des Ganophyllits als Mineralspecies.* CLARKE hat die Selbständigkeit dieses vom Vf. aufgefundenen Minerals in Abrede gestellt und dasselbe für einen Glimmer erklärt. Vf. weist diese Ansicht zurück und betont, dafs sein Ganophyllit ein durchaus frisches, unzersetztes Mineral ist. (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **26**. 81—83; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 184. 1/11. 1905. Ref. BAUER.) HAZARD.

Axel Hamberg, *Mineralogische Studien. 20. Über einen regulären Antigorit von Persberg in Wermland.* Grünlich weifse, perlmutterglänzende Würfel fanden sich mit Magneteisen, Kalkspat und Chlorit auf den Halden der Kalkkullsgruben. Doppelbrechung negativ, Härte 2,5. CRONQUIST fand 43,68 SiO_2, 0,34 Al_2O_3, 38,94 MgO, 4,18 FeO, Spur MnO, 12,13 Glühverlust, demnach ist die Formel $Si_2O_5Mg_3H_4$, das Mineral also ein Serpentin von der Abart des Antigorit. (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **26**. 67—72; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 184—85. 1/11. 1905. Ref. BAUER.) HAZARD.

Axel Hamberg, *Mineralogische Studien. 21. Ein pseudoregulärer Antigorit von der Ko-Grube bei Nordmarken.* Die nämliche Struktur wie der eben beschriebene Antigorit besitzen gelb- bis graubraune pseudoreguläre Aggregate der Ko-Grube. Das Mineral ist durchsichtiger und auch wohl frischer als das von Persberg, auch ist die Härte 3—4, sonst stimmt alles mit dem Antigorit überein. CRONQUISTs Analyse entspricht auch ziemlich genau der eines Serpentins. Es waren vorhanden: 42,90 SiO_2, 0,51 Al_2O_3, 39,19 MgO, 3,90 FeO, Spur MnO, 12,30 H_2O, 0,97 F, Summe 99,77, ab 0,41 O gibt 99,36. (Geol. Fören. i Stockholm Förhandl. **26**. 73—76; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 185. 1/11. 1905. Ref. BAUER.) HAZARD.

J. H. Van't Hoff und **J. d'Ans**, *Untersuchungen über die Bildung ozeanischer Salzablagerungen. XLIV. Existensgebiet von Tachhydrit bei 83°.* Zum Ausgang wird das Schema der Paragenese bei 25° genommen (Z. f. anorg. Ch. **47**. 244; C. **1905**. II. 1689), in dem eine rote Linie die Gebiete von Chlorkalium, Carnallit und Chlormagnesium (Bischofit) zerteilt. Auf der linken Seite liegen Lsgg. mit mehr SO_4 als Ca, die schliefslich in einem Punkte zu Kieserit, Carnallit und Chlormagnesium eintrocknen, während sich das Ca als Sulfat oder Doppelsulfat ausscheidet. Auf der rechten Seite liegen die Lsgg. mit mehr Ca als SO_4, die schliefslich auch in einem Punkte kristallisieren, während sich Tachhydrit, Carnallit und Chlormagnesium bildet. Eine geringe Ca-Menge scheidet sich auch hier als Anhydrit ab, die Sulfate auf der linken Seite sind aufser Anhydrit noch Glauberit, Syngenit, Polyhalit, Krugit, Pentacalciumkaliumsulfat

Sättigung an Chlornatrium und	in Molekülen auf 1000 Moleküle H_2O			
	$CaCl_2$	$MgCl_2$	K_2Cl_2	Na_2Cl_2
Chlorcalcium ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)	239	0	0	0,5
Tachhydrit, Chlormagnesium	141	45,5	0	0,5
Chlorcalcium, Chlorkalium	249	0	11	0,5
Chlorcalcium, Tachhydrit	239	—	0	0,5
Tachhydrit, Chlormagnesium, Carnallit	141	45,5	—	9,5
Chlorcalcium, Chlorkalium, Carnallit .	216	27	10,5	0,5
Chlorcalcium, Tachhydrit, Carnallit. .	239	—	—	0,5

u. Gips. Mit ansteigender Temperatur treten ohne weitere Änderung rechts successive niederere Hydrate des $CaCl_2$ auf, links fallen zuerst $MgSO_4$-Heptahydrat u. Schönit, bei 35° aber auch Gips u. $MgSO_4$-Hexahydrat. Für die Verhältnisse bei 83° stellt Vf. ein Schema auf in Übereinstimmung mit obiger Tabelle.

In der Tabelle ist für $CaCl_2$ auf ganze Zahlen, für die anderen Chloride auf halbe abgerundet worden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 913 bis 916. 16/11. [9/11.*] 1905.) LEIMBACH.

J. E. Hibsch, *Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt IX. (Kostenblatt-Milleschau).* Das Erläuterungsheft enthält chemische Analysen von Feldspatbasalten, Trachydoleriten u. des Phonoliths vom Donnersberg (Milleschauer). Die Hornblende des bekannten Basalttuffs von Lukow hatte nach HANUSCH folgende Zus.:

SiO_2	TiO_2	F	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
39,60	2,50	0,10	18,51	5,50	2,26	0,74	12,57

MgO	K_2O	Na_2O	H_2O (geb.)	CO_2	ab O für F	Summe
14,11	1,87	2,58	0,26	0,07	0,04	100,63

(TSCHERMAKs Mitt. **24**. 249—98. [Mai 1905.] Tetschen.) ETZOLD.

Josef Schiller, *Über den Gabbro aus dem Flysch bei Višegrad in Bosnien.* In dem Gestein tritt ein Olivin und ein rhombischer Pyroxen (Hypersthen) auf, so daſs sich die Frage erhob, wie sich in einem solchen Gestein Fe u. Mg auf beide Mineralien verteilen. Vergleichende Unterss. führten zu dem Resultat, daſs sich in feldspatfreien Gesteinen oder Bestandmassen Fe und Mg ziemlich gleichmäſsig auf den Olivin und rhombischen Pyroxen verteilen, daſs aber in feldspathaltigen Gemengen regelmäſsig der Olivin reicher an Mg-Silikat ist, als der Pyroxen. (TSCHERMAKs Mitt. **24**. 309—20. Wien.) ETZOLD.

F. Kretschmer, *Die nutzbaren Minerallagerstätten der archäischen und devonischen Inseln Westmährens.* Aus der umfassenden Arbeit, welche zahlreiche Analysen von mehr technischem Interesse enthält, sei bloſs die Zus. des Graphits von Schweine und des Allophans von Quittein wiedergegeben. Der *Graphit* tritt bei Schweine nicht gangförmig auf, sondern bildet eine geschichtete Lagerstätte, er besteht aus 32,81 C, 5,50 H_2O, 0,69 organische Substanz, 1,30 S, 59,70 Asche. Die Asche ergab: 52,10 SiO_2, 17,01 Al_2O_3, 19,29 Fe_2O_3, 0,66 MnO, 2,59 MgO, 5,44 CaO, 1,25 SO_3, 0,30 P_2O_5. Die Alkalien wurden nicht bestimmt. — *Allophan* ist in den Erzlagerstätten von Quittein sehr verbreitet, wenn auch nicht in groſsen MM. Er ist ein Zersetzungsprod. der Sideritgrauwacken und ihrer Nebengesteine, gewöhnlich weiſs, doch auch durch Kupfersilikat blau gefärbt. Das weiſse Mineral lieferte 39,13 SiO_2, 34,65 Al_2O_3, 0,65 CaO, 0,89 P_2O_5, 24,02 H_2O. Als *Phosphatallophan* wird eine weiſse, mit Evansit zusammen vorkommende kaolinähnliche Substanz bezeichnet, wahrscheinlich ein Gemenge von Allophan mit Evansit. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien **52**. 353—494; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 234—46. 1/11. 1905. Ref. MILCH.) HAZARD.

G. Spezia, *Beiträge zur chemischen Geologie. Der Druck ist bei der Lösung und Neubildung des Quarzes chemisch inaktiv.* Daſs der Druck allein keine mineralbildende Kraft besitzt, sondern Wärme hinzukommen muſs, wurde durch folgenden Vers. bewiesen. In eine durch eine zweiteilige Kapsel geschützte Röhre wurde oben zerkleinerter Quarz ohne Kristallflächenreste in einem Silberdrahtkörbchen an-

gehäuft, obenauf ein Quarzkristall gelegt, der App. dann mit verd. Lsg. von Na_2SiO_3 gefüllt u. geschlossen. Oben in der Region des Körbchens fand durch einen Ring mit Gasflammen eine Erhitzung auf 338° statt (also 150 Atmosphären Druck), unten tauchte der App. in k. W. Nach 6 Monaten waren der Kristall u. die oberen Quarztrümmer angeätzt, die tieferen unter dem Flammenring dagegen durch Quarz verkittet und zum Teil weiter gewachsen. Oben hat also Lsg., unten in der kalten Region Absatz stattgefunden, der Druck war überall gleich, also ist die Wärme der mineralbildende Faktor, wozu die Zeit kommt. Der Druck spielte wie in der Natur die Rolle, daſs er W. in flüssiger Form, also als Lösungsmittel erhält. Demnach ist der GRUBENMANNsche, auf die kristallinen Schiefer bezogene Satz, „Druckzunahme erzeugt Lsg., Druckabnahme Kristallisation", nicht so unbedingt zutreffend, sondern bedarf der hiermit gegebenen Auslegung. (Atti Accad. d. scienze **40**. 11 SS. Turin. 1905; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 246—47. 1/11. 1905. Ref. DEECKE.) HAZARD.

E. Manasse, *Die Gesteine der Insel Gorgona.* In den Glimmerschiefern mit und ohne Turmalin kommt ein Glimmer mit kleinem Achsenwinkel vor. (Analyse unten.) Derselbe verwittert zu Chlorit der Penningruppe, reichlichem Ti-haltigem Magnetit (oder Ilmenit) zum Teil in Leukoxen umgewandelt u. zu unendlich vielen Rutilnädelchen. — In den zu Prasinit metamorphosierten Gabbros u. in den metamorphosierten Diabasen findet sich *Lawsonit.*

H_2O	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	B_2O_3, S
5,68	41,76	0,55	31,76	4,27	4,32	0,17	2,76	7,10	3,02	Sp.

(Memorie Soc. Tosc. di Sc. Nat. Pisa **20**. 19—59; Z. f. Kristall. **41**. 263. 17/10. 1905. Pisa. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

C. Preusse, *Das Gebiet von El Oro und Tlalpujahua.* Die Gänge dieses, das meiste mexikanische Gold liefernden Gebietes enthalten die Edelmetalle selten gediegen, sondern meist als unsichtbare Imprägnationen im Quarz oder vererzt in den Sulfiden. Infolgedessen gelangt nach erfolgter Konzentration das Cyanidverf. zur Anwendung. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **53**. 579—81. 4/11. 1905.) ETZOLD.

J. E. Hibsch, *Die salischen Gesteine der Ganggefolgschaft des Essexits im böhmischen Mittelgebirge.* Als hauptsächliches salisches (leukokrates) Ganggestein tritt im böhmischen Mittelgebirge der Gauteït auf (Grundmasse: Leisten u. Platten von Alkalifeldspat, weniger von Kalknatronfeldspat, spärliche Magnetitkörner, Prismen von Augit u. Hornblende, seltene braune Glimmerplättchen, Glasbasis; porphyrische Ausscheidungen: Hornblende, Augit, Kalknatronfeldspat; chemische Charakteristik: relativ viel CaO [5 %], MgO [2,5 %], Eisenoxyde [5—6 %], reichliche Alkalien [11 %] und Al_2O_3 [18 %], mittlerer SiO_2-Gehalt [54 %]). Von diesen Gauteïten wurden bis jetzt die Bostonite getrennt gehalten, HANUSCHs Analyse des *Bostonits* vom Ziegenberg bei Nestersitz (siehe unten) zeigt jedoch die nahe Verwandtschaft beider Gesteine, es empfiehlt sich deshalb, die Bostonite den Gauteïten anzugliedern, zu denen in diesem erweiterten Sinne die Spaltungsgesteine von Stammmagmen mit gröſseren Ca- und K-Mengen bei mittlerem Gehalt an Si u. Al (essexitische, bezw. theralithische Magmen) gehören. Diese Gauteïte bilden mit den Maenaïten eine durch geringeren Gehalt an Si, Al, K und Na, dafür durch gröſsere Mengen von Ca und Mg ausgezeichnete Gruppe in der groſsen Reihe bostonitischer Ganggesteine.

SiO_2	TiO_2	P_2O_5	Cl	CO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
55,80	1,07	0,59	0,12	0,14	17,65	4,61	0,85	0,56	4,50	1,19

K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	D.
3,61	4,63	4,11	99,43	2,434

(TSCHERMAKs Mitt. **24**. 299—308. [Juli 1905.] Tetschen.) ETZOLD.

S. C. Ponte, *Mineralogische Untersuchung der Blöcke, welche vom centralen Krater des Ätna beim Ausbruch 1879 ausgeworfen wurden.* Die aus doleritischer Basaltlava bestehenden Blöcke sind durch die sauren Kraterdämpfe verändert worden. Es bildete sich Steinsalz (durchaus kristallisierte MM. in der am meisten veränderten Lava mit Verunreinigungen von Kaliumchlorid, Natriumsulfat und Ammoniumsalzen), Eisenglanz (Rhomboeder und Täfelchen auf dem Steinsalz, oder in Klüften u. Höhlungen der Lava), Magnetit (zwischen dem Eisenglanz verstreut, noch nicht unter den Sublimationsprodd. des Ätna bekannt, Pyrit (als ältestes Prod. in Klüften u. Höhlungen). (Bollettino delle sedute della Accad. Gioenia di Scienze Natur. in Catania 1903. Heft **76**. 17—30; Z. f. Kristall. **41**. 259—60. 17/10. 1905. Catania. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

E. H. Cunningham-Craig, *Metamorphismus im Loch-Lomonddistrikt.* In dem Gebiet folgt auf eine aus Sandsteinen und Tonschiefern bestehende Zone ein schmälerer Streifen von Glimmerschiefern mit Sandsteinlagen, weiter ein Glimmerschieferstreifen, und schliefslich eine breite Zone von Albitgneifsen. Eingehende, auf mikroskopische Unterss. gestützte Beschreibungen von Gesteinsproben zeigen, wie durch mechanische Deformation der primären Gemengteile u. Neubildung von hellem u. dunklem Glimmer, Kalkspat und Albit, sowie Quarz aus den klastischen Urgesteinen die kristallinen Gebilde entstanden sind. Durch Photographien wird dabei gezeigt, wie man manchmal nur noch bei bestimmter Beleuchtung die Gestalt von Geröllen erkennt, während durch die gekreuzten Nicols die vorgeschrittene Umkristallisierung demonstriert werden kann. Vf. nennt solche Gebilde „ghosts', (Gespenster). Dafs aus Feldspatsandsteinen Albitgneifse entstehen können, wird auch durch chemische Analysen belegt. Mitten in der Albitgneifszone treten zahlreiche Intrusionen jüngerer Granite, Diorite u. verwandter Tiefengesteine auf, die nun durch Kontaktmetamorphose auf die normalen Albitgneifse eingewirkt haben. Dabei wird Chlorit in Biotit umgewandelt, Albit verschwindet, Cordierit, Andalusit und vielleicht ein Natronglimmer werden neu gebildet. Die Schieferung wird undeutlich. (Quarterly Journal of the Geological Society **60**. 10—29; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 225—27. 1/11. 1905. Ref. SALOMON.) HAZARD.

G. Murgoci, *Rumänische Bernsteinlagerstätten, nebst Anmerkungen über die fossilen Harze: Succinit, Romanit, Schraufit, Simetit, Birmit etc. und über ein neues fossiles Harz von Olănesti.* Vf. sucht darzulegen, dafs viele fossile, mit besonderen Namen belegte Harze Succinit, d. h. Bernstein, sind, indem Farbe, Aussehen, Fluoreszenz keine spezifischen Mineralcharaktere sind. Genauer wird der Vergleich mit dem Succinit durchgeführt am Rumänit, Schraufit, Birmit, Cedarit, Alingit, Muckit, Neudorfit u. Simetit. Ein neues zu Olănesti gefundenes Harz stimmt mit dem vom Wienerwald überein. Es hat Härte 2,5—3, ist leicht zu gelblichgrauem Pulver zerreiblich, hat D. 1,094, zers. sich von 165—250° unter Abgabe von H_2O, Öl, etwas SO_2 und einem Kolophoniumrückstand. Es besteht aus 85,42 C, 11,46 H, 2,55 O, 0,54 S und 0,03 Asche. Auffällig ist die Kontinuität der Bernsteinformation und die zeitliche Übereinstimmung der Bernsteinentstehung (Eocän bis Ende des Oligocäns). (Asoc. Româna pentru inaintarea si respandirea sciintelar, Memoriile Congresului de la Jasi. Bukarest **1903**. 1—34; Z. f. Kristall. **41**. 318—20. 17/10. 1905. Ref. DÜLL.) ETZOLD.

Arthur Garfield Levy, *Wasser vom Simplontunnel.* Die Quelle, deren W. Vf. untersucht, entspringt ca. 9,2 km von dem Eingang auf der italienischen Seite, hat eine Temperatur von 45,9° und liefert 230 l pro Sekunde; es ist klar, farblos und geruchlos, von etwas salzigem Geschmack und absolut frei von Chlor. Das Liter enthält 1,5220 g Rückstand, darunter 0,8000 g SO_3 u. 0,4910 g CaO, 0,0655 g MgO, 0,0267 g gebundenes CO_2, 0,0102 g SiO_2; der Rest ist Al_2O_3 + Fe_2O_3, SrO, K_2O und Na_2O und eine Spur Li. Ba, Cs u. Rb konnten selbst spektralanalytisch nicht nachgewiesen werden. Vf. berechnet 1,1099 g $CaSO_4$ und 0,1965 g $MgSO_4$ auf den Liter. Die gel. Gase sind CO_2, N_2, O_2 etc. (0,4 ccm); 1 l enthält 20,8 ccm Gas bei Normalbedingungen, die augenscheinlich aus der Luft stammen. (The Analyst **30**. 367—69. Nov. [1/11.*] 1905. London.) W. A. Roth-Berlin.

Analytische Chemie.

L. Medicus, *Analytische Chemie.* Bericht über Fortschritte im ersten Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. **4**. 532—34. 1/12. 1905. Würsburg.) Woy.

G. Tammann, *Über die Anwendung der thermischen Analyse. III.* (Fortsetzung von Z. f. anorg. Ch. **45**. 24; C. **1905**. I. 1634.) In früheren Arbeiten hat Vf. die Anwendbarkeit der thermischen Analyse in folgenden Fällen gezeigt: 1. Aus den Schmelzen beider Komponenten scheidet sich keine Verb. aus; 2. es scheidet sich eine solche aus, und 3. kristallisiert eine Verb. heraus, welche teilweise schmilzt, indem sie in Kristalle der einen Komponente und eine Schmelze zerfällt. Hier wird diese Methode für einige andere Fälle weiter entwickelt. Sie besteht bekanntlich in der Beobachtung der Änderung der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit für eine Reihe von Schmelzen verschiedener Zus. 1. Vf. zeigt, daſs man die Menge des Eutektikums aus den Abkühlungskurven bestimmen kann, da man unter Berücksichtigung gleicher äuſserer und innerer Bedingungen der Abkühlung und bei Anwendung gleicher Mengen verschieden zusammengesetzter Schmelzen die Menge des Eutektikums den Zeiten der eutektischen Kristallisationen proportional setzen kann. 2. Wird der Fall diskutiert, daſs die beiden Komponenten sich im flüssigen Zustande nicht in allen Verhältnissen miteinander mischen, u. aus den Schmelzen nur die Komponenten kristallisieren. 3. Aus den beiden sich nicht mischenden Schmelzen scheidet sich eine Verb. aus. Hierbei geht Vf. von dem Gleichgewicht $A_mB_n \rightleftharpoons [pA-qB] + [(m-p)A-(n-q)B]$ aus. (A u. B At.-Geww. der Komponenten A u. B, m u. n ganze, p u. q gebrochene Zahlen, die in Klammern eingeschlossenen Symbole geben die Zus. der Fll.) Dieses Gleichgewicht wird geometrisch verwertet, u. es wird gezeigt, daſs die Zus. A_mB_n durch drei unabhängige Wege bestimmt werden kann, indem für eine Abkühlungstemperatur ein Maximum, für zwei andere ein Minimum = o der Kristallisationsdauer beobachtet wird.

4. Unterscheidung einer polymorphen Umwandlung von einer chemischen Rk. kann auf Grund des Umstandes geschehen, daſs bei gleichen Schmelzen das Maximum der Zeitdauer, während der die Umwandlung vor sich geht, bei dem ersteren Vorgang auf eine Zus. fällt, bei der das System nur eine Kristallart enthält. Bei einer chemischen Rk. müſste eine neue Kristallart entstehen, u. die Zeitdauer müſste ihren maximalen Wert bei der Konzentration der Schmelze haben, welche der Zus. der neuen Kristallart entspricht. Durch das Auftreten polymorpher Umwandlungen entstehen neue Möglichkeiten, die Zus. der betreffenden Kristallart zu kontrollieren. 5. Die Form der Abkühlungskurven bei der Kristallisation von Mischkristallen u. der Einfluſs der Abkühlungsgeschwindig-

keit auf die Zus. von Mischkristallen. In diesem Abschnitt wird zuerst der von ROOZEBOOM schon besprochene idealste Fall erörtert u. gezeigt, wie aus den Abkühlungskurven Werte, die den mittleren Gesamtschmelzwärmen proportional sind, abgeleitet werden können. Ferner werden solche Abkühlungskurven berücksichtigt, bei denen die größte Menge sich im ersten, u. solche, bei denen sich die größte Menge im letzten Kristallisationintervall ausscheidet. Dann bespricht Vf. die Abhängigkeit der Konzentration der Mischkristalle von der Abkühlungsgeschwindigkeit u. zeigt, wie man mit Hilfe der Kenntnis der Differenz der Abkühlungsgeschwindigkeit (t_0—t_1) für die beiden reinen Stoffe (Beginn u. Ende der Kristallisation), die Temperatur der Endkristallisation der Mischkristalle korrigieren kann. Ebenso wie die Form der Abkühlungskurven von der Geschwindigkeit abhängt, wird auch die Struktur der kristallisierten MM. Funktion derselben größer sein. 6. Best. der Konzentration gesättigter Mischkristalle bei teilweiser Mischbarkeit der Komponenten. Es werden erstens die auftretenden Erscheinungen des Falles: Gesättigter Mischkristall 1 $\rightleftharpoons$ Schmelze + gesättigter Mischkristall 2 und zweitens diejenige, daß die Rk. bei t_1 nach der Gleichung Schmelze $\rightleftharpoons$ gesättigter Mischkristall 1 + gesättigter Mischkristall 2 verläuft. Die auszugsweise Erörterung wird hier unterlassen, da sie ohne die Figuren nur schwer verständlich wäre.

7. Die Verb. bildet mit ihren Komponenten Mischkristalle. Da nicht selten bei höheren Temperaturen die Verbb. sich untereinander u. mit ihren Komponenten mischen, scheint demnach die Besprechung der Hauptfälle, welche durch die Mischbarkeit von Verbb. mit ihren Komponenten und unter sich bei der Kristallisation binärer Schmelzen auftreten, erwünscht. 1. In einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen kann eine Verb. auftreten, deren F. höher oder tiefer oder zwischen den FF. der Komponente liegt. Die ersten beiden Fälle ergeben sich aus der Größe des Kristallisationsintervalls u. aus der Gestalt der F.-Kurven. Bei dem dritten Falle hat man nach Ermittlung der Kristallisationsintervalle aus den Abkühlungskurven die Konzentration aufzusuchen, bei der das Kristallisationsintervall = 0 wird. 2. Die Verb. schmilzt zu einer homogenen Fl. und ist mit ihren Komponenten nur teilweise mischbar. In diesem Falle kann man die Zeitdauer der Haltepunkte auf den Abkühlungskurven zur Best. der Konzentration der bei den Temperaturen t_1 und t_2 gesättigten Mischkristalle verwenden, während für die Zus. der Verb. nur die Temperaturintervalle der Kristallisation in Betracht kommen. 3. Wird der Fall besprochen, daß die Verb. A_mB_n bei bestimmter Temperatur in ein Gemenge von Schmelze und gesättigtem Mischkristall zerfällt und die Rk. bei derselben Temperatur reversibel ist nach:

$$A_mB_n \rightleftharpoons a\,A_xB_y + [(m-ax)\,A + (n-ay)\,B].$$

4. Kommt der Fall zur Diskussion, daß Verb. A_mB_n sich mit A begrenzt mischt. 5. Betrachtet Vf. den Fall, daß A_mB_n zu einer Mischung zweier Fll. schm., und daß die Verb. sich mit ihren Komponenten A und B in allen Verhältnissen mischt. Auch hier verbietet sich die Wiedergabe der Erörterungen, welche zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse durch die thermische Analyse die Möglichkeit zeigen, wegen der fehlenden geometrischen Darst. Es wird daher auf das Original verwiesen. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 289—313. 9/11. [1/10.] 1905. Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

Hanns Mittler und **Leo Neustadtl**, *Ein Apparat zur Entnahme von Proben aus Reservoiren und Vorlagen, sowie zur Ermittlung des Wasserstandes in denselben.* Für die Übernahme von Reservoiren und Zisternen, besonders in der Petroleumindustrie, ist die Entnahme von Proben aus verschiedenen Schichten einer Flüssigkeitssäule und die Ermittlung des Wasserstandes unter ihr wichtig; der nur für

letzteren Zweck vorhandene Patent-Water-Finder ist für Rohöl nicht zu gebrauchen. — Der von den Vff. beschriebene App. bringt die Probe vom Boden des Reservoirs direkt an die Oberfläche, u. der Wasserstand kann an einer Meſsröhre unmittelbar abgelesen werden. Das Instrument ist eine Glasröhre, die in eine der ganzen Länge nach geschlitzte Schutzhülse mit Teilung mittels zweier Holländer dicht eingesetzt ist. Im unteren Verschluſsstück befindet sich ein Klappenventil; am oberen, offenen Ende ist ein Metallbügel zur Befestigung des App. an einem Meſsband. — Wird der App. in das Reservoir heruntergelassen, so öffnet sich sofort die untere Klappe, u. die entsprechende Flüssigkeitsschicht durchläuft die Glasröhre. Beim Stillstand des App. schlieſst sich die Klappe, und der App. kann samt Inhalt an die Oberfläche gebracht werden. — Zur Best. des Wasserstandes wird der App. bis auf den Boden hinuntergelassen. Durch Aufschlagen eines Metallstiftes auf den Boden wird die untere Klappe geöffnet, nach 1—2 Min. das Instrument heraufgezogen und der Wasserstand abgelesen. — Zu beziehen von LENOIR & FORSTER, Wien. (Chem.-Ztg. **29**. 1186. 15/11. 1905.) BLOCH.

M. Dennstedt, *Über die vereinfachte Elementaranalyse für wissenschaftliche Zwecke.* (Vgl. Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse; Hamburg, MEISSNERS Verlag; C. **1904**. I. 690. 850; Chem.-Ztg. **29**. 52; C. **1905**. I. 627; Z. f. angew. Ch. **18**. 1134; C. **1905**. II. 917.) Auf Anregung von Prof. BECKMANN veröffentlicht Vf. einfache *Vorprüfungsverfahren*. Für die gewöhnliche Methode der vereinfachten Elementaranalyse stellt man durch Erhitzen einer kleinen Menge Substanz im Reagensrohr Art u. Grad ihrer Flüchtigkeit fest und bemiſst danach Art und Schnelligkeit des Erhitzens bei der Verbrennung; bei wertvollen Substanzen vergast man sehr vorsichtig u. opfert lieber eine halbe Stunde. — Für die Schnellmethode (das Schiffchen mit der Substanz wird in ein engeres Einsatzrohr innerhalb der Verbrennungsröhre gebracht), die weniger Zeit und Geschicklichkeit verlangt u. im Hamburger Staatslaboratorium fast ausschlieſslich angewendet wird, ist ebenfalls im Reagensglase zu prüfen, ob die Substanz sehr leicht, schwer oder sehr schwer, mit oder ohne Zers. flüchtig ist. Danach entscheidet sich, ob man ein beiderseits offenes (Fig. 4) oder ein einseitig (hinten) geschlossenes (Fig. 5) Einsatzrohr oder die doppelte O-Zuführung wählt. Bei letzterer (s. Fig. 6) sind Blasenzähler und $CaCl_2$-Rohr durch enge lange Gummischläuche mit dem eigentlichen Trockenapp. verbunden, u. das innere Rohr mit Substanz läſst sich leicht mit einer Hand einbringen oder herausziehen. Statt Blasenzähler u. $CaCl_2$-Rohr lassen sich auch zwei kleine, auf einem Holzbrett mit Rädern montierte Trockentürme anbringen, die mit dem Ellenbogen verschiebbar sind.

Das beiderseits offene Rohr *a* eignet sich nur für Substanzen, die sich allmählich unter Abscheidung von schwer verbrennlicher Kohle zers. (Zucker, Eiweiſs, Steinkohle etc.). Bei genügender äuſserer O-Zufuhr (Weite des äuſseren Rohres) bedarf die Vergasung keiner besonderen Vorsicht, und man kann im Doppelofen leicht 2 Verbrennungen gleichzeitig unternehmen. Einsatzrohr *b* eignet sich für sehr leicht flüchtige Substanzen (für diese ausschlieſslich), für leicht flüchtige und für diejenigen schwerer flüchtigen Substanzen, deren Verflüchtigung ohne sehr starke Abscheidung von Kohle erfolgt (CH_3OH, A., Bzl., Naphtalin, Benzoesäure, Anilin, Phtalsäure, Phtalimid etc.). Bei sehr leicht flüchtigen Stoffen ist zur Vermeidung einer zu raschen Vergasung vorsichtig zu erwärmen und ein längeres Einsatzrohr (bis etwa 17 cm) anzuwenden. Als Kriterium für richtigen Verlauf gilt lebhaftes Aufglühen der Kontaktsubstanz oder Auftreten einer kleinen, im Inneren des engen Rohres sich haltenden, Flamme am offenen Ende des bis an das glühende Platin geschobenen Einsatzrohres; ist diese Flamme zu hoch geworden, so ist zur Rettung der Analyse nach Wegnahme der hinteren Flamme und des darüber stehenden

Daches der O-Strom zu verstärken. — Die doppelte O-Zuführung ist für alle Substanzen (aufser Steinkohlen, Eiweifs und Zuckerarten, die im Doppelofen zu verbrennen sind) verwendbar; es ist ein Mifslingen kaum möglich, wenn man dafür sorgt, dafs aus dem inneren Rohr höchstens eine ganz kleine Flamme brennt. Bei

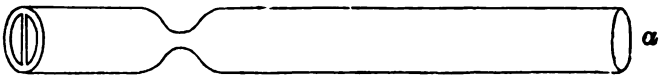


Fig. 4.

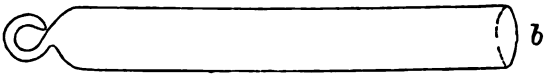


Fig. 5.

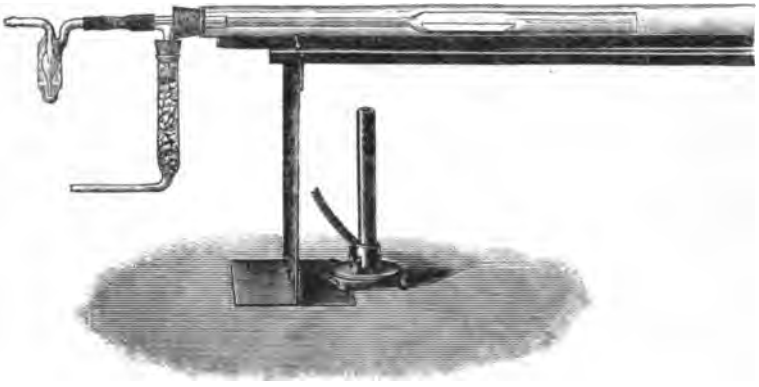


Fig. 6.

Stoffen, deren schwer flüchtige Dämpfe sich an der oberen Rundung des Einsatzrohres verdichten, dort erwärmt, schmelzend an der inneren Wandung herunterfliefsen, ist es geboten, zur Aufsaugung einen Streifen aus gebranntem, porösem Ton unter das Schiffchen zu bringen, um ein plötzliches Vergasen zu vermeiden. Die Regulierung der Vergasung ist bei doppelter O-Zuführung besonders leicht gemacht, sie ist zu bewirken durch Annäherung der Flamme und durch Verstärkung oder Verminderung des inneren O-Stromes. — Die App. sind sämtlich von Emil Dittmar & Vierth, Hamburg zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3729—33. 25/11. [24/10.] 1905. Hamburg. Chem. Staats-Lab.) Bloch.

E. Goutal, *Bestimmung der flüchtigen Bestandteile und des Heizwertes von Kohlen.* Vf. hat über die annähernde Best. des Heizwertes von Kohlen aus der Rohanalyse (Immediatanalyse) eine Formel vorgeschlagen, worin nur die Ergebnisse der gewöhnlichen Verss.: H-Best., Aschebest. und Verkokungsprobe, verwendet werden. In dieser Formel: Heizwert $= 82\,C + a\,V$ bedeutet C = Kokskohlenstoff (fixer Kohlenstoff), V = flüchtige Bestandteile u. a einen veränderlichen, von den flüchtigen Bestandteilen V_1 des reinen (wasser- u. aschefreien) Brennstoffs abhängigen Faktor. Die Werte von a in WE für alle Heizstoffe, die in der reinen Substanz unter 40% flüchtige Bestandteile V_1 enthalten, sind in einer Tabelle aufgeführt. — Der Wassergehalt wird mit 2 g gepulverter Kohle durch 1-stdg. Erhitzen auf 115° bestimmt; die flüchtigen Bestandteile werden durch rasches Erhitzen

von 5 g Kohle in einem bedeckten Tiegel ermittelt; die Aschebest. erfolgt mit 2 g Brennstoff im Muffelofen. — Die Berechnungsweise ist an einem Beispiel erläutert. Die Abweichungen der so berechneten Heizwerte von den direkt ermittelten betragen meist weniger als 1%; Fehler über 2% treten nur ausnahmsweise und fast ausschliefslich bei Anthraciten, bei Ligniten u. oxydierten Kohlen auf. (J. f. Gasbel. **48**. 1006—7. 11/11. 1905.) HÖNIGSBERGER.

H. Neubauer, *Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung von Phosphorsäure, Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium in salzsauren Bodenauszügen.* Man verdampft ein 25 g Boden entsprechendes Volumen der Lsg. in einer Pt-Schale zur Trockne (bei carbonatarmen Böden sind 0,5 g $CaCO_3$ zuzugeben), erhitzt den Rückstand vorsichtig auf dem Pilzbrenner, später stärker, so dafs der Boden der Schale fast zum Glühen kommt, aber eine Verflüchtigung von Alkalichloriden nicht zu befürchten ist. Man zerreibt die M. fein, erhitzt noch etwa 1 Stde., bis die organ. Substanz zerstört ist, spült mit W. in einen 125 ccm-Kolben, kocht ½ Stde., füllt auf und bestimmt in 100 ccm des Filtrats, das, wenn es ganz farblos u. mindestens schwach alkal. ist, frei von Fe, P_2O_5 u. SiO_2 ist, K_2O, bezw. Na_2O nach den vom Vf. angegebenen Verff. (Z. f. anal. Ch. **39**. 481; **43**. 14; C. **1900**. II. 990; **1904**. I. 539). Den ungel. Rückstand samt Filter kocht man in demselben Mafskölbchen mit so viel verd. H_2SO_4, als 5 ccm kons. H_2SO_4 entspricht, ½ Stde. (die zur Veraschung benutzte Schale ist vorher event. mit der S. auszuspülen), füllt auf u. bestimmt in 100 ccm des Filtrats die P_2O_5 nach der Molybdänmethode unter Verwendung der ohne Zusatz von NH_4NO_3 bereiteten MoO_3-Lsg. Vf. empfiehlt hierfür auch die von v. LORENZ (Landw. Vers.-Stat. **55**. 183; C. **1901**. I. 644) angegebene direkte Wägung des Mo-Nd.

Zur Ca- und Mg-Best. erhitzt man einen besonderen eben so grofsen Teil der Bodenlsg. in der oben angegebenen Weise, nimmt mit etwas W. auf (die Fl. darf nicht sauer reagieren), setzt 2—5 g NH_4Cl zu, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der NH_3-Entw., spült in einen 125 ccm-Kolben, gibt etwas NH_3 zu, kocht noch einige Zeit, füllt auf und bestimmt in 100 ccm des Filtrats CaO und MgO in üblicher Weise. Der unl. Rückstand kann hier ebenfalls zur Best. der P_2O_5 dienen. Bei gröfseren Mengen von Sulfaten, die jedoch in Bodenauszügen sehr selten vorkommen, versagt das Verf., da Fe-Sulfat nicht zerlegt wird, und K_2O bei Ggw. von viel P_2O_5 unl. wird. Bei der angegebenen Behandlungsweise werden, wie eine besondere Prüfung ergab, K_2O, P_2O_5, CaO u. MgO glatt und vollständig in Lsg. gebracht. Das anfänglich beobachtete Unlöslichwerden von K_2O, wahrscheinlich durch Bindung an SiO_2, liefs sich durch die Zugabe von $CaCO_3$, das dem selten alkalifrei zu erhaltenden $CaCl_2$ vorzuziehen ist, vermeiden. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 141—49. Bonn. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

O. Müller, *Über den Nachweis von Typhusbacillen im Trinkwasser mittels chemischer Fällungsmethoden, insbesondere durch Fällung mit Eisenoxychlorid.* Nach dem VALLET-SCHÜDERschen Verf. (Z. f. Hyg. **42**. 317; C. **1903**. I. 730) finden Verluste an Typhuskeimen statt. Das Verf. von FICKER (Hygien. Rdsch. **14**. 1; Arch. f. Hyg. **49**. 229; C. **1905**. I. 41) (Fällung des W. mit Ferrisulfat und Na_2CO_3, Auflösen des abgesetzten oder besser abcentrifugierten Nd. in einer 25%igen Lsg. von neutralem Kaliumtartrat) gibt die gleich günstigen Resultate, wenn es dahin abgeändert wird, dafs der Nd. nicht aufgel., sondern auf DRIGALSKI-CONRDIschen Platten ausgestrichen wird. Zu diesem Zwecke wird der aus 3 l W. durch 10 ccm 10%iger Na_2CO_3- und 10½ ccm 10%iger Ferrisulfatlsg. erzeugte Nd. nur filtriert. Übersteigt der Keimgehalt des W. aber eine gewisse Grenze, so bringt das Verimpfen gröfserer Mengen des eingeengten, filtrierten Nd. keinen Vorteil, da das zu

dichte Wachstum auf den Originalplatten die Identifizierung der Typhuskolonien ungemein erschwert. Eisenoxychlorid bewirkt schneller die Fällung, als Ferrisulfat. 5 ccm Lsg. ferri oxychlorati auf 3 l W. genügen; ein Alkalisieren des W. ist nicht erforderlich. Dieses Verf. ist besonders da zu empfehlen, wo keine Centrifuge zur Verfügung steht. Mit Alaunlsg. und Na_2CO_3 werden nicht so günstige Ergebnisse, wie mit den anderen Verff. erzielt. (Z. f. Hyg. **51**. 1—17. Jena. Hyg. Inst.) PROSK.

F. Mach, *Die Bestimmung des Titers der für Stickstoffbestimmungen dienenden Lauge.* Unter dem Hinweis darauf, daſs es sich für den vorliegenden Zweck empfiehlt, das schwefelsaure Ammonium als Titersubstanz mit heranzuziehen, schildert Vf. das seit 5 Jahren an der Versuchsstation Marburg gebräuchliche Verf. zur Titerstellung der Lauge, bei dem die durch schwefelsaures Ammonium, Natriumcarbonat und Kaliumtetroxalat gelieferten Werte zur Berechnung des Titers (Mittel aus 7 bis 8 Beatst.) dienen, sowie die Reindarst. der Titersubstanz und die eingehaltene Arbeitsweise. Das Material, das sich in der genannten Zeit angesammelt hat, ist in Tabellenform wiedergegeben. Das geschilderte Verf. hat sich in der Untersuchungspraxis sehr gut bewährt. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 71—80. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

V. H. Veley u. **J. J. Manley**, *Zur Gehaltsbestimmung von kons. Salpetersäure durch das spezifische Gewicht.* Vff. teilen, durch die Arbeit von WINTELER (Chem.-Ztg. **29**. 1009; C. **1905**. II. 1384) veranlaſst, nochmals mit, in welcher Weise sie die zu ihren D.-Beatst. benutzte HNO_3 gewinnen. Sie bezweifeln stark, daſs WINTELER mit entsprechend reiner S. gearbeitet hat. Vff. haben bei wiederholten Beatst. in der Kurve der D. von HNO_3 stets einen Knickpunkt bei etwa 98% gefunden und ferner beobachtet, daſs HNO_3 von 96—100% merkwürdigerweise einen negativen Temperaturkoeffizienten wie die Metalle besitzt, nicht einen positiven, wie die Elektrolyte. Ähnliche Unregelmäſsigkeiten zeigten sich bei den Brechungsexponenten, den Kontraktionen und den Ausdehnungskoeffizienten. Vff. sind der Ansicht, daſs bei etwa 96% eine eutektische Lsg. entsteht, und daſs es vielleicht keine einfache Substanz von der Formel HNO_3 gibt, sondern daſs die 100%ig. S. ein Gemisch von HNO_3, N_2O_5 und H_2O ist. (Chem.-Ztg. **29**. 1207—8. 22/11. 1905.) WOY.

H. Pützer, *Über die Gehaltsbestimmung von kons. Salpetersäure durch das spezifische Gewicht.* Vf. hat D.-Beatst. von HNO_3 zwischen 90 u. 100% ausgeführt. Die benutzte S. war von groſser Reinheit, hinterlieſs aus 150 g bei einer D. 1,5165 keinen wägbaren Rückstand, war wasserhell u. völlig frei von Untersalpetersäure, SO_3, Cl u. Jod. Das zur Titerstellung benutzte $NaHCO_3$ zeigte Stickstoffoxyde u. Spuren Eisen, von denen es noch völlig befreit wurde. Die vom Vf. erhaltenen Werte laufen den Werten der Tabelle von LUNGE u. REY völlig parallel, liegen aber gleichmäſsig um 0,44—0,53% höher, was Vf. dadurch erklärt, daſs die von ihm benutzte S. vermutlich noch etwas reiner war, als die von LUNGE u. REY benutzte. Die Resultate von WINTELER (s. vorsteh. Ref.), die auf einer Geraden liegend erscheinen, sind unhaltbar. Vf. glaubt, daſs die von WINTELER benutzte S. in wissenschaftlichem Sinne sehr unrein war. (Chem.-Ztg. **29**. 1221—22. 25/11. 1905.) WOY.

Jacob Meisenheimer u. **Friedrich Heim**, *Zur Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure.* Die nach der Gleichung:

$$\text{(I.)}\quad HNO_2 + HJ = NO + J + H_2O$$

verlaufende Rk. findet in der quantitativen Analyse bisher nur als kolorimetrisches

Verf. zur Best. der salpetrigen S. im W. Anwendung, wobei man aus der Intensität der durch das abgeschiedene Jod bedingten Blaufärbung einer zugesetzten Stärkelsg. auf die vorhandene Menge HNO_2 schließt. — Die *gasvolumetrische Bestimmung des* bei der gleichen Rk. *entwickelten Stickoxyds* hat KALMAN (Z. f. anal. Ch. **29**. 194) bereits 1890 versucht; sein Verf. dürfte jedoch erst in der nachstehend beschriebenen, sehr erheblich vereinfachten Form allgemeinere Anwendung finden. — Die schwach alkal. Lsg. von 0,1—0,2 g Nitrit befindet sich in einem 50 ccm-Kölbchen, das mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch eine dieser Öffnungen führt ein Zuleitungsrohr für säure- und luftfreies CO_2, durch die andere ein zur Spitze ausgezogenes Ableitungsrohr für das NO, das in eine mit 12%ig. NaOH gefüllte Wanne eintaucht. Durch die dritte Bohrung ist ein Trichterrohr geführt, das bis über den Hahn, bezw. die Klemmschraube mit W. gefüllt wird. Beim Beginn des Vers. treibt man die Luft aus dem App. durch CO_2 aus u. stülpt dann über die Spitze des Gasableitungsrohres ein mit NaOH gefülltes Eudiometer; hierauf läßt man durch das Trichterrohr 10—15 ccm 5%ig. KJ-Lsg. u. dann langsam ebensoviel verd. HCl einfließen. Die unter Jodabscheidung sofort beginnende NO-Entw. wird durch gelindes Erwärmen unterstützt; schließlich erhitzt man bis zu beginnendem Sieden und treibt alles NO durch wieder verstärktes Einleiten von CO_2 in das Meßrohr über. — Will man im Rückstande noch die Salpetersäure bestimmen, so bedient man sich der Umsetzung

$$\text{(II.)}\quad HNO_2 + 3FeCl_2 + 3HCl = NO + 3FeCl_3 + 2H_2O,$$

d. h. man läßt durch das Trichterrohr nunmehr 10—20 ccm einer stark salzsauren $FeCl_2$-Lsg. einfließen und fängt das sich von neuem entwickelnde NO in einem zweiten Eudiometer auf. — Das Verf. nimmt für beide Bestst. höchstens $1^1/_2$ Stdn. Zeit in Anspruch und gibt sehr genaue Resultate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3834—37. 25/11. [14/11.] 1905. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

STELZNER.

F. Mach, *Einige Beobachtungen bei der Bestimmung der citronensäurelöslichen und der Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen.* A. Vergleichende Bestst. nach der vom Verbande der landw. Versuchsstationen im Deutschen Reich angenommenen Methode mit SiO_2-Abscheidung und nach einem von WAGNER angegebenen Verf., bei dem die SiO_2 durch Behandeln mit ammoniumcitrathaltiger Magnesiamischung in der Wärme abgeschieden wird, haben ergeben, daß in den meisten Fällen befriedigend übereinstimmende Werte erhalten wurden und nur zuweilen nach dem WAGNERschen Verf. mehr citronensäurelösliche P_2O_5 gefunden wurde als nach der Verbandsmethode. Längeres Eindampfen des citronensauren Auszuges mit HCl, das nach der Verbandsmethode bis zu einem nicht mehr nach Salzsäure riechenden Sirup erfolgen soll, hat das Resultat nur unwesentlich beeinflußt.

B. Der von SCHENKE (Landw. Vers.-Stat. **62**. 3; C. **1905**. II. 74) vorgeschlagenen Modifikation der Best. der Gesamt-P_2O_5 in Thomasmehlen hält Vf. entgegen, daß die lösende Wrkg. von 50 ccm Ammoniumcitrat auf $MgNH_4PO_4$ nicht so groß ist, um die beobachteten Differenzen zu erklären, und daß das durch die H_2SO_4 veränderte Verhältnis von NH_3 zu Citronensäure allem Anscheine nach auch nicht als Grund für das unvollständige Ausfallen der P_2O_5 angenommen werden kann, da bei Anwendung von 100 ccm Ammoniumcitrat sowohl mit als ohne vorhergehende Neutralisation mit NH_3 die gleichen Zahlen erhalten wurden. Wahrscheinlich genügen 50 ccm Ammoniumcitrat nicht, um eine stärkere Verunreinigung des Nd. durch Ca- u. Fe-Salze, die in großen Mengen vorhanden sind, zu verhindern. Die von SCHENKE konstatierte und vom Vf. bestätigte Übereinstimmung der von dem SCHENKEschen Verf. und der von der Molybdänmethode gelieferten Werte ließen sich vielleicht dadurch erklären, daß die Ggw. von viel H_2SO_4, wie sie hier vor-

liegt, ein Mitfällen von viel MoO_3 veranlafst, das auch in den Magnesia-Nd. übergeht, was qualitativ nachgewiesen wurde. Es ist daher noch eine weitere Prüfung der SCHENKEschen Modifikation notwendig, ehe daran gedacht werden kann, sie an Stelle des bisher üblichen Verf. zu setzen. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 81—91. Marburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

J. Ducommun, *Zur Umgehung des Schwefelwasserstoffs.* (Vgl. über eine neue Rk. der Arsen-Zinngruppe; Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **36**. 433; C. **98**. II. 1218.) Statt des Schwefelammoniums empfiehlt Vf. jetzt reines *Natriumsulfid*, mit welchem die Rk. ohne besondere Kautelen vor sich geht. Die *rasche Prüfung auf Schwermetalle* mittels des Schwefelnatriumformalins gestaltet sich nun so: Man versetzt die angesäuerte Lsg. der Präparate mit 2—5 ccm chemisch reiner Formalinlsg., dann mit einer mäfsig konz., reinen Na_2S-Lsg. Ist ein Metall der *Arsen-Zinngruppe* vorhanden, so entsteht sofort der entsprechende Sulfidnd. Auf Zusatz von Alkali erfolgt im Filtrat, wenn vorhanden, der Nd. der Eisengruppe. — Das Vortäuschen eines Nd. durch S-Ausscheidung ist hier durch den Formalinzusatz ausgeschlossen. Das *Formalin* scheint andere Rkk. anorganischer Körper nicht zu stören aufser die *Magnesiumreaktion* mit Na_2HPO_4, NH_4Cl u. NH_3; es verhindert jeglichen Nd. aus Mg-Salzen mit diesen Reagenzien, ja ein bestehender *Ammoniummagnesiumphosphatniederschlag* in NH_3-Lsg. wird durch Formalin sogar wieder gel. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **43**. 635. 18/11. 1905.) BLOCH.

O. v. Spindler, *Zum Borsäurenachweis.* Vf. vermifst bei den Verss. von GOSKE (C. **1905**. II. 1123) die Prüfung, ob u. in welchem Mafse die Ggw. anderer Körper in diesem Falle die Rk. beeinflussen kann. Das Verf. von MEZGER (C. **1905**. II. 1123) ist theoretisch nicht einwandfrei. Da alle Wurstaschen grofse Mengen NaCl enthalten, so ist es sehr wohl denkbar, dafs sich gerade unter den von MEZGER angegebenen Bedingungen Chlormethyl bilden könnte. Solche selbst entfernte Möglichkeiten aber sind jedenfalls grundsätzlich auszuschalten. KREIS hat beobachtet, dafs fetthaltige Substanzen bei Ggw. von Borsäure grün brennen, d. h., dafs Borsäure sich verflüchtigt, vielleicht in Glycerinverb. Bestätigt sich diese Beobachtung allgemein, so würde das Veraschen derartigen Materials zum Nachweis kleiner Mengen Borsäure überhaupt erst nach der Entfettung zulässig sein. Vf. hält es für sehr überlegenswert, ob die höchsterreichbare Empfindlichkeit der Rk. insbesondere für den Nahrungsmittelchemiker nötig oder auch nur wünschenswert ist. Möglicherweise wird man durch einen zu bestimmenden W.-Gehalt des Methylalkohols die Empfindlichkeit der Rk. auf einen bestimmten Grad herabzudrücken haben.

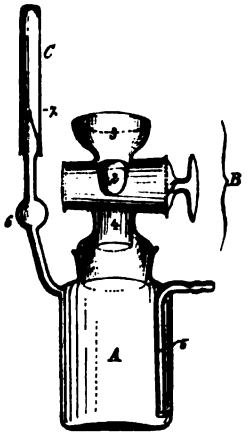


Fig. 7.

Vf. hat im Anschlufs an C. **1905**. II. 166 zum Nachweis der Borsäure einen App. (Fig. 7) gebaut. Das Glasgefäfs *A* hat das Gaszuleitungsrohr *5* und das -ableitungsrohr *6*. Der eingeschliffene Deckel *B* hat einen Küvettenhahn *1* u. einen Trichter *3*. *C* ist ein Porzellanbrennerrohr. Man bringt in *A* etwa 50 ccm Methylalkohol von mindestens 98%, D. 0,8000—0,8020, setzt den Deckel und das Porzellanrohr auf und leitet durch *5* Leuchtgas, zündet nach einiger Zeit das

Brennerrohr an u. stellt auf eine ruhig brennende Flamme ein. Nun wird die mit wenigen Tropfen verd. (1 + 4) H_2SO leicht angesäuerte Substanz in den Trichter *3* des Küvettenhahnes gegeben, event. zusammen mit etwas Methylalkohol, u. durch Drehen des Hahnes in das untere Gefäfs befördert. Ist Borsäure zugegen, so wird die Flamme nach einigen Sekunden die charakteristische grüne Färbung zeigen. Bedeutend empfindlicher wird die Rk., wenn man das Gefäfs in ein Wasserbad von etwa 65° stellt. Die Beobachtung findet am besten in einem dunklen Zimmer oder gegen schwarzes Glanzpapier statt. Fehlt Leuchtgas, so braucht man nur mittels Kautschukbläfers Luft in den App. zu blasen und nach Fortnahme des Brennerrohres die Spitze des Glasrohres einer Spiritusflamme zu nähern, die dann entstehende Stichflamme wird ebenfalls bei Ggw. von Borsäure grün gefärbt sein. Vf. hat mit dem App. 1 mg Borsäure in 10 g Wurst scharf nachgewiesen. Der App. ist zu beziehen von Auer & Co., Zürich, Sihlquai 131. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 478—82. 15/10. 1905. Zürich.) Woy.

H. Cormimbœuf und **L. Grosman**, *Bestimmung des metallischen Eisens in Ferrum reductum.* Den Vff. scheint die Methode des Deutschen Arzneibuches als die praktischste zur Best. des metallischen Fe in Ferrum reductum. Doch sind an ihr die geringe Einwage von nur 0,3 g Substanz und das genaue Abwiegen von 1,5 g Jod mifslich. Vff. ziehen deshalb die Verwendung einer 2-n. Jodlsg. vor, die durch Lösen von 260 g Jod in 360 g KJ, Verdünnen zum Liter und genaues Einstellen auf einen Gehalt von 254 g Jod im Liter erhalten wird. Man läfst 1 g Fe reductum 6 Stdn. lang mit 25 ccm der Jodlsg. unter zeitweisem Schütteln stehen, verd. dann mit 250—300 ccm W. u. titriert den Jodüberschufs mit 2-n. Thiosulfatlsg. zurück. 1 ccm verbrauchter Jodlsg. = 56 mg Fe. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 420—22. 15/11. 1905.) Woy.

E. Ebler, *Gasometrische Bestimmung des Kupfers mit Hydrazinsalzen.* Es wird nachgewiesen, dafs die Oxydation der Hydrazinsalze durch eine ammoniakal. Lsg. von komplexem Cupriammoniumsalz quantitativ im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$4\,Cu(NH_3)_4SO_4 + (NH_2)_2H_2SO_4 = 2\,Cu_2(NH_3)_4SO_4 + N_2 + 2\,NH_3 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Das blaue Cu··-Salz geht dabei in das farblose Cu·-Salz über, u. aller N des Hydrazins wird frei. Für die Verss. benutzte Vf. einen Hempelschen Gasentbindungsapp. Abweichend von Hempels Verf. wurde das Gas indessen nicht durch Fl. aus dem Entwicklungskolben ausgetrieben, sondern durch längeres Destillieren, wobei es sich in einer Bürette über Hg sammelte.

1. Die Oxydation des Hydrazinsulfats durch einen Überschufs ammoniakal. Cu·· Sulfatlsg. ist quantitativ. Man gibt die abgewogene Menge Hydrazinsalz in den Kolben, löst in etwas W. und setzt ammoniakal. $CuSO_4$-Lsg. hinzu, bis die blaue Farbe bestehen bleibt. Es wurden z. B. statt 166,3 mg 166,8 gefunden. 2. Ebenso verläuft auch die Reduktion des $Cu''(NH_3)_2 \cdot SO_4$ quantitativ. Es entsprechen 249,76 g $CuSO_4$ + $5H_2O$ 14,01 g N. Edelmetallsalze, Hg- und Ag-Verbb. müssen vorher entfernt werden. Da das Gas frei von Stickoxyden ist, kann man es direkt in einer Hg- oder Wasserbürette auffangen und messen. Vf. bespricht zum Schlufs die ähnlichen Verss. von Petersen mit Fehlingscher Lsg., die Best. des Cu von Purgotti mit Hydrazinsalzen in Ggw. von Kochsalz, oder nach de Girard und de Saporta mit NaOH. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 371—76. 9/11. [26/9.] 1905. Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) Meusser.

E. Ebler, *Die gasometrische und titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch*

Hydrazinsalze und die gasometrische Bestimmung des Hydrazins durch Quecksilbersalze. A. Vf. konnte nachweisen, daſs die Rk. der Merkurisalze in Ggw. von Na-Acetat mit Hydrazinsalzen quantitativ nach folgender Gleichung verläuft:

$$2HgCl_2 + N_2H_4 = 4HCl + 2Hg + N_2.$$

Die Rk. eignet sich zur quantitativen Best. von Hg und N. Als Rk.-Gefäſs benutzte Vf. einen Rundkolben von 500—750 ccm Inhalt, mit seitlich angesetztem Tropftrichter. Durch den eingeschliffenen Stopfen führte ein langes Einleitungsrohr CO_2 u. ein kurzes, nach auſsen durch einen Kühler gehendes Ableitungsrohr die aufzufangenden Gase in einen SCHIFFschen Stickstoffapp. Es werden ca. 0,25 g Hydrazinsulfat in W. und verd. HCl gelöst, 5 g Natriumacetat und 15 g W. hinzugegeben. Die Oxydation geschieht durch eine Lsg. von 1 g $HgCl_2$ in 10 ccm W.

B. Auch aus ammoniakal. Lsgg. von Merkurisalzen gelingt die Abscheidung des N von Hydrazin quantitativ, wobei alles Hg zu Metall reduziert wird. Statt der Messung des Stickstoffs führt auch die Rücktitration des Hydrazins mit J-Lsg. in Ggw. von K-Bicarbonat zu genauen Resultaten. Man neutralisiert die stark salzsaure Lsg. des $Hg^{''}$-Salzes mit NH_3 im 300 ccm-Meſskolben, bis eine klare Lsg. entstanden ist, gibt einen gemessenen Überschuſs des Hydrazinsalzes hinzu, erwärmt bis zur völligen Reduktion des Hg, füllt mit W. auf, filtriert, säuert eine gemessene Menge mit HCl schwach an und titriert mit KJ-Lsg. Ebenso wie beim Cu sind hier Edelmetalle, Ag u. Cu vorher zu entfernen. Man übersättigt hierzu die saure Lsg. mit konz. NH_3; aus der Lsg. fällt man durch Hydrazinsulfat-Ag u. Hg metallisch aus, während Cu als farbloses komplexes $Cu^{'}$-NH_4-Salz gelöst bleibt. Den Nd. löst man in HNO_3 und fällt daraus das Ag mit HCl. Das Filtrat macht man ammoniakal. und fällt durch überschüssiges Hydrazinsulfat Hg als Metall. Dieses löst man in HCl—HNO_3, dampft ein, löst im W. und verfährt wie oben. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 377—85. 9/11. [26/9.] 1905. Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

H. Pellet u. **Ch. Fribourg**, *Über den Einfluſs von Titan auf die Bestimmung von Tonerde in Gegenwart von Eisenoxyd und Phosphorsäure.* Vff. haben gelegentlich ihrer Unterss. über das V. von Al_2O_3 in Pflanzenaschen (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 376; C. **1905**. II. 1515) schon auf den störenden Einfluſs des Titans hingewiesen. Die Titansäure rührt fast ausschlieſslich von dem den Gewächsen anhaftenden Boden her, der bis zu 2% TiO_2 enthalten kann. Bei der CARNOTschen Methode wird die vorhandene Titansäure vollständig als Phosphat mitgefällt. In der Literatur findet man nur ein Phosphat erwähnt, das, bei 100° getrocknet, die Zus. $2TiO_2 \cdot P_2O_5$ hat. Das geglühte Prod. der Vff. führt auf die Formel $3TiO_2 \cdot P_2O_5$, doch sollen hierüber noch weitere Unterss. angestellt werden, die zugleich ergeben werden, welchen Betrag man vom Phosphatnd. bei Ggw. von Titan nach kolorimetrischer Best. dieses in Abzug zu bringen hat. Bei dem Verf. von LASNE liegen die gleichen Fällungsbedingungen vor. Bei den Verff. von RIVOT, SAINT-CLAIRE-DEVILLE, L'HÔTE wird TiO_2 zusammen mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 durch Schwefelammonium gefällt. Beim Ansäuern mit HCl kann dann ein Teil des Titans als Chlorverb. flüchtig werden. Titanphosphat wird weder durch HCl zers., noch ist es reduzierbar. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 416—20. 15/11. 1905.) WOY.

Arthur Garfield Levy, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung von Zinn in Kupfer-Zinnlegierungen.* Vf. versucht, das Sn vom Cu durch Dest. im HCl-Strom zu trennen, dem As entsprechend; doch führt das Vf. in wss. Lsgg. nicht zum Ziel. Bei der Aufschlieſsung im Cl_2-Strom wird Cu vom Sn mitgerissen, wenn die Rk. heftig ist. Die Methode ist aber brauchbar, wenn man statt der gewöhnlichen Hartglasröhren mit zwei Kugeln Destillationskölbchen benutzt mit ⋀-förmig

gebogenem, seitlichem Rohr, unter dessen Ansatzstelle ein Knäuel Glaswolle sitzt, um die Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten; das Zuleitungsrohr für das Chlor reicht etwa bis in die Mitte des Kölbchens. Gummistopfen und -schlauchstück bewerkstelligen Verschluſs u. Verbindung mit zwei VOLHARDschen Vorlagen. Vf. arbeitet mit ca. 0,5 g fein verteilter Legierung; das Cl_2 wird gut getrocknet und mit HCl beladen. Die letzten Reste von Sn werden in der Weise übergetrieben, daſs in das erkaltete Kölbchen 10 ccm HCl-Lsg. gegeben werden, die im Chlorstrom überdestilliert werden. Das Sn (nebst den Spuren von As und eventuell Sb) wird mit H_2S gefällt und auf die übliche Weise weiter behandelt. Die Versuchsdauer beträgt ca. 5 Stdn., die Übereinstimmung mit den nach der gewöhnlichen Methode gefundenen Werten läſst nichts zu wünschen übrig; die Methode empfiehlt sich hauptsächlich zur Best. des Sn allein, nicht zur vollständigen Analyse der Legierung. — Zur leichtregulierbaren Entw. von Cl_2 wird (von BEVAN) das Zutropfen von HCl-Lsg. zu $KMnO_4$ empfohlen. (The Analyst **30**. 361—67. Nov. [1/11.*] 1905. London.)

W. A. ROTH-Berlin.

G. Guérin, *Modifikation der Methoden von Liebig und von Fordos und Gélis zur volumetrischen Bestimmung des freien Cyanwasserstoffs in wässeriger Lösung. Anwendung beim Titrieren des Kirschlorbeer- und Bittermandelwassers.* Die Modifikation besteht in einem Zusatz von Boraxlsg. zur HCN-Lsg., bevor mit dem Titrieren durch Silbernitrat-, bezw. Jodlsg. begonnen wird. Man versetzt 10 ccm der entsprechend verd. HCN-Lsg. mit 10 ccm 3%ig. Boraxlsg. u. titriert mittels 3,148‰ig. $AgNO_3$-, bezw. 9,407‰ig. Jodlsg. bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung, bezw. Gelbfärbung. 1 ccm Silber-, bezw. Jodlsg. = 0,001 g HCN. Die hier in Frage kommenden chemischen Vorgänge sind die folgenden:

$$2HCN + Na_2B_4O_7 = H_2B_4O_7 + 2NaCN,$$
$$2NaCN + AgNO_3 = AgCN \cdot NaCN + NaNO_3,$$
$$AgCN \cdot NaCN + AgNO_3 = 2AgCN + NaNO_3,$$
$$2HCN + 2J_2 = 2CNJ + 2HJ,$$
$$2HJ + Na_2B_4O_7 = H_2B_4O_7 + 2NaJ.$$

Bei der Silbernitratmethode wirkt die Ggw. von Ammoniumsalzen störend, bei der zweiten, der Jodmethode, dagegen nicht. Der schädliche Einfluſs der Ammoniumsalze kann durch einen weiteren Zusatz von 10 ccm gesättigter Borsäurelsg. aufgehoben werden. Da das Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser fast stets Ammoniakverbb. enthalten, so ist die Jodmethode zur Best. des HCN in diesen Fll. vorzuziehen. (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 433—35. 16/11. 1905. Nancy. École sup. de Pharm.)

DÜSTERBEHN.

Jos. Hanuš, *Über eine quantitative Bestimmung des Vanillins.* Vfs. Methode der Best. des Vanillins (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **3**. 531; C. **1900**. II. 692) gibt zwar bei reinem Vanillin sehr befriedigende Ergebnisse, läſst sich aber nur verwenden, wenn fettfreie Vanillinextrakte vorliegen. Dagegen erwies sich das *m-Nitrobenzhydrazid* als ein geeignetes Reagens zur Best. von Vanillin in der Vanille, in Vanillewaren, sowie in Vanilleextrakten. Die wss. Lsgg. von Vanillin werden quantitativ durch m-Nitrobenzhydrazid gefällt. Die Genauigkeit der Best. erleidet bei Ggw. der gewöhnlichen Verfälschungsmittel, wie Acetanilid, Benzoesäure, sowie auch von Zuckerarten und Salicylsäure keine Einbuſse. Die Lsg. enthalte etwa 0,05—0,15 g Vanillin in 50 ccm W. Man l. das $1^1/_2$-fache der theoretisch erforderlichen Menge m-Nitrobenzhydrazid in 10 ccm h. W. (für 0,12 g Vanillin 0,20 g) u. läſst zugestöpselt unter zeitweiligem Schütteln 24 Stdn. stehen, filtriert dann durch einen Goochtiegel, wäscht mit k. W. aus, trocknet 2 Stdn. bei 100—105° u. wägt. g Nd. × 0,4829 = g Vanillin. Formel des Nd.: $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3 \cdot$

$OCH_3 \cdot OH$. Der äther. Auszug aus Vanilleschoten enthält Fett. Man dunstet den Ä. bei 60° ab, l. in 50 ccm W., fällt wie oben angegeben, schüttelt aber schliefslich den Kolbeninhalt dreimal mit PAe. aus, dekantiert durch den Goochtiegel u. bringt dann erst den Nd. in den Tiegel. Auf diese Weise läfst sich das Fett ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit entfernen. Aus alkoholischen Vanilleextrakten ist der Alkohol zuvor zu entfernen. Die Methode versagt bei Ggw. von Fettaldehyden u. aromatischen Aldehyden, namentlich von Piperonal, dessen Ggw. in Vanillin sich durch Bromwasser, mit dem Piperonal rasch seideglänzende Kristalle gibt, nachweisen läfst. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 585—91. 15/11. 1905. Prag. Lab. d. Nahrungsmittelchemie an der k. k. böhm. techn. Hochsch.) Woy.

E. Voisenet, *Über eine sehr empfindliche Reaktion des Formaldehyds und der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche ebenfalls eine Farbenreaktion der Eiweifssubstanzen darstellt.* Behandelt man eine Eiweifssubstanz in wss. Lsg. oder Suspension mit sehr schwach nitrithaltiger HCl in Ggw. einer Spur von Formaldehyd, so entsteht eine schwach violett rosa bis tief violett blaue Färbung, je nach der Menge vorhandenen Formaldehyds. Zur Erzielung dieser Rk. braucht man eine 3,6%ig. KNO_2-Lsg., reine konz. HCl, D. 1,18, und eine 5%ig. Lsg. von 40%ig. Handelsformol. Der HCl wird pro 1 $^1/_2$ (starke Nitritsäure), bezw. $^1/_4$ (schwache Nitritsäure) ccm der erwähnten Nitritlsg. zugesetzt. Man übergiefst z. B. ca. 0,1 g fein pulverisiertes Eiereiweifs mit 2—3 ccm W., bezw. bringt 2—3 ccm Eiweifslsg. in ein Reagensrohr, gibt einen Tropfen der 5%ig. Formollsg. hinzu und verdünnt die Fl. mit dem dreifachen Volumen der starken Nitritsäure; nach dem Mischen tritt sofort eine Rosafärbung auf, die in ca. 5 Minuten in ein intensives Violettblau übergegangen ist. Erhitzen (auf etwa 50°) begünstigt unter sonst gleichen Versuchsbedingungen das Auftreten der Färbung. Bei Abwesenheit von Formaldehyd bleibt die erwähnte Färbung aus, bezw. tritt erst nach Stunden eine schwache Rosafärbung auf, die um so deutlicher zu bemerken ist, je geringer der Nitritgehalt der HCl, und je gröfser der Eiweifsgehalt der Lsg. ist.

Auf diese Weise läfst sich in einer Eiweifslsg. noch ein Formaldehydgehalt von 1 : 10000000 durch 20 Minuten langes Erwärmen der Probe auf 50° unter Verwendung der schwachen Nitritsäure nachweisen. Diese Empfindlichkeit nimmt in dem Mafse ab, wie die Zeit zwischen dem Zusatz des Formaldehyds und der Ausführung der Farbenrk. sich vergröfsert. Diese Abnahme der Empfindlichkeit ist jedoch eine relativ langsame, denn nach 48 Stdn. läfst sich noch ein Formaldehydgehalt von 1 : 1000000 deutlich erkennen. Für eine gegebene Menge an Eiweifs u. HNO_2 nimmt die Intensität der Färbung zunächst mit wachsendem Formaldehydgehalt zu, um dann wieder abzunehmen, und endlich, wenn der Formaldehyd in grofsem Überschufs zugegen ist, völlig auszubleiben. Die Färbung ist gegen HNO_2 sehr empfindlich u. wird durch einen geringen Überschufs dieser S. am Erscheinen verhindert. Andererseits ist diese Farbenrk. eine empfindliche Probe auf HNO_2, jedoch nicht charakteristisch für diese S., da sie auch durch andere Oxydationsmittel, z. B. durch Nitrate, hervorgerufen wird. Es müssen daher alle in Betracht kommenden Reagenzien, einschliefslich des dest. W., frei von oxydierenden Stoffen sein. Auch für Eiweifs bildet diese Probe eine empfindliche Farbenrk.; ein Überschufs an Eiweifs schadet nicht. Die HCl kann bei dieser Farbenrk. durch H_2SO_4 vertreten werden.

Der dieser Farbenrk. zu Grunde liegende chemische Vorgang dürfte folgender sein. Durch die Einw. der kons. SS. auf die Eiweifsstoffe entsteht eine geringe Menge von Skatolglykokoll-, Skatol- und Indolcarbonsäuren u. deren Abbauprodd., wie Skatol u. Indol selbst. Die durch die Einw. der HNO_2 erzeugten Oxydationsprodd. dieser Verbb. kondensieren sich mit Formaldehyd zu dem die Farbenrk.

bewirkenden Farbstoff. In der Tat rufen *Indol* und *Skatol* diese Farbenrk. ebenfalls hervor. Auch die Mehrzahl der Proteïnstoffe gibt die Rk., mit Ausnahme von Keratin, Gelatine und reinem *Pepton*. Die weitere Unters. ergab, daſs die durch Autodigestion von Muskeleiweiſs mittels Magensaft, Pankreas u. Darm gewonnenen Peptone die Farbenrk. sehr wohl geben, und daſs sie nur bei den durch rein peptische Verdauung erhaltenen Peptonen ausbleibt. Die Mehrzahl der Aldehyde, so der Acetaldehyd und seine Polymeren, gibt die Farbenrk. nicht, ausgenommen Salicylaldehyd und andere Oxyaldehyde mit Phenolcharakter. Akroleïn und Benzaldehyd erzeugen grünlichblaue, bezw. indigoblaue Färbungen. Reduktionsmittel, wie SO_2, H_2S, nascierender H, Aldehyde (auch Formaldehyd im Überschuſs), verhindern die Rk. oder bringen sie zum Verschwinden. Im übrigen ist die Rk. wochenlang beständig.

Im Anschluſs hieran beschreibt Vf. die Anwendung dieser Farbenrk. zum Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln, speziell in Milch, zum Nachweis von nitrosen Prodd. in Salz- und Schwefelsäure, von Nitraten in W., von Wasserzusatz zur Milch durch die Ermittlung der mit dem W. zugeführten Nitrate u. zur Best. des Eiweiſses im Harn oder in Spuren von Eiweiſs enthaltenden Fll. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1198—1214. 20/11. 1905.) DÜSTERBEHN.

B. Wagner, *Neue Methoden der quantitativen Bestimmung mit dem Zeiſsschen Eintauchrefraktometer*. Vf. berichtet über seine Verss., das ZEISSsche Eintauchrefraktometer bei Best. *reduzierender Zucker* zu verwerten. Die Reduktion wird in üblicher Weise mit FEHLINGscher Lsg. vollzogen, das ausgeschiedene Cu_2O durch ein ALLIHNsches Röhrchen filtriert, ausgewaschen, dann in konz. HNO_3 gel., die Lsg. zur Trockne verdampft, der Rückstand mit genau 5 ccm 2%ig. HNO_3 vom Brechungsindex 21,6 aufgenommen, mit W. auf 10 ccm aufgefüllt und refraktometriert. Das Verf. soll wesentlich rascher und genauer sein, als das Glühen und Wägen des Kupfernd. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 404—7. 15/11. [25/9.*] 1905. Sondershausen. Vortrag auf der 10. Hauptvers. selbst. öff. Chemiker Deutschlands in Magdeburg.) WOY.

Erich Ewers, *Ein neuer Versuch zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der wichtigsten, zur Best. der Stärke vorgeschlagenen Methoden. Das Verf. von WELLER (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1**. 169), Polarisation der mit Chlorzink u. HCl in Lsg. gebrachten Stärke, lieferte dem Vf. bei Kartoffelstärke gute Ergebnisse. Weizenstärke lieſs sich dagegen schwer aufschlieſsen. Vf. hat schlieſslich folgendes neue Verf. ausgearbeitet, daſs zu groſsen Hoffnungen berechtigt: Die Aufschlieſsung erfolgt durch Behandlung der Stärke mit Eg., HCl und h. W. Ein „blinder Versuch“ gibt das Drehungsvermögen der Substanz ohne Aufschlieſsung. 50 ccm Eg. werden in einem Maſskolben abgemessen und etwa 25 ccm davon in einen 200 ccm-Kolben gebracht, ohne dabei dessen Hals zu benetzen. Dann schüttelt man 10 g Substanz in den Kolben, setzt einen Gummistopfen auf, schüttelt kräftig, bis feine Verteilung erfolgt ist, und spült Stopfen u. Kolbenhals mit dem Rest des Eg. ab. Der Kolben wird nunmehr in ein sd. Wasserbad gehängt und 20 Min. darin belassen, sodann W. von 20° bis auf ca. 180 ccm zugefügt und $^1/_2$—$^3/_4$ Stde., bei Mehl bis zu 1 Stde., im Wasserbade bei 45° unter häufigem Umschütteln digeriert. Nach dem Erkalten wird mit 2 ccm gesättigter Ferrocyankaliumlsg. (Mehl mit 3 ccm) versetzt, bei genau 20° auf 200 ccm gefüllt, filtriert u. polarisiert. Bei Kartoffelstärke muſs die Digestion mit W. bei 45° fortfallen, da hierbei schon eine Lsg. der Stärke beginnt. Die anderen Stärkearten werden ohne Digestion nicht völlig erschöpft. Beim „Hauptversuch“ werden 10 g

Substanz genau wie beim blinden Vers. in einem 200 ccm-Kolben in 50 ccm Eg. verteilt und diese Mischung 10 Minuten im sd. Wasserbade erhitzt. Dann werden 10 ccm einer durch Verdünnen von 25 %ig. HCl im Verhältnis 1 : 10 mit W. (50 ccm auf 500 ccm) erhaltenen HCl zugefügt u. genau 6 Min. im sd. Wasserbade belassen, wobei nach Ablauf einer jeden Minute umgeschwenkt wird. Sodann wird mit h. W. auf etwa 180 ccm gefüllt und, mit Ausnahme der Kartoffelstärke, die sofort ins Kühlwasser kommt, noch 15 Min. im sd. Wasserbade digeriert, dann auf etwa 20° abgekühlt, mit 2 ccm gesättigter Ferrocyankaliumlsg. versetzt (bei Mehl 3 ccm), genau auf 20° temperiert, aufgefüllt, filtriert und im 200 mm-Rohr polarisiert. Kartoffelstärke gab eine klare Lsg. und sowohl mit wie ohne Ferrocyankaliumzusatz die gleiche Drehung. Die Erhitzungsdauer mit HCl (6 Minuten) muſs genau innegehalten werden.

Bei Stärkearten betrugen bei einer Erhitzungsdauer von 6 Minuten die für 5 g Substanz gefundenen Werte genau die Hälfte der für 10 g Substanz ermittelten. Bei Weizenmehl war auch bei dieser Zeitdauer die Polarisation von 10 g Substanz nicht genau doppelt so groſs wie die von 5 g, vielmehr etwas höher gefunden worden. Diese Differenz erklärt sich aber durch das Volumen des reichlich ausfallenden Eiweiſsnd. u. die dadurch bewirkte, verhältnismäſsig höhere Konzentration der Lsg. von 10 g Substanz. Der Fehler wird durch die Methode der doppelten Verdünnung ausgeschaltet, zu welchem Zweck 5 g Substanz in sonst völlig gleicher Weise mit zugehörigem blinden Vers. untersucht worden. Bezeichnet man mit a die Polarisation der Lsg. 10 g : 200 ccm, mit b der Lsg. 5 g : 200 ccm, beide nach Abzug der bei den betreffenden blinden Versa. gefundenen Werte, mit x das Vol. des Nd. in 100 ccm Lsg., so ist $x = \frac{100\,a - 200\,b}{a - b}$ und $\frac{(100-x)\cdot a}{100}$ gleich der wirklichen Polarisation von 10 g in 200 ccm. Auch bei Mehl führt trotz des höheren Proteïngehaltes der blinde Vers. zu einem richtigen Wert für das Drehungsvermögen der Nicht-Stärkebestandteile.

Die Polarisation wird bei 20° ausgeführt, eine Abweichung von 1° nach oben oder unten ergab keine bemerkbaren Änderungen des Ablenkungswinkels. Bei der Umrechnung auf Kreisgrade u. Natriumlicht sind 100° Ventzke-Soleil = 34,69 Kreisgraden bei 20° gesetzt. Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ ist ohne Berücksichtigung der D. u. des Prozentgehaltes der Lsg. aus der Konzentration (gg Stärke in 100 ccm Lsg.) direkt nach der Formel berechnet $[\alpha]_D^{20} = \frac{a \cdot 100}{l \cdot c}$, worin a der Drehungswinkel, l die Länge der Röhre in dm, c die Anzahl g Substanz in 100 ccm Lsg. bedeuten. Vf. fand $[\alpha]_D^{20}$ für Weizenstärke +183°, Weizenmehl +183,35°, Reisstärke +182,5°, Maisstärke +181,8°, Kartoffelstärke +186,6°. Vf. hält diese Zahlen noch nicht für endgültige, da sie noch durch Unters. von Stärken möglichster Reinheit nachgeprüft werden sollen. Er empfiehlt bis auf weiteres zum Vergleich des Stärkegehaltes der Probe direkt die bei der Polarisation der Lsg. 10 : 200 im 200 mm-Rohr bei 20° abgelesenen und durch den blinden Vers., bei Mehlen noch durch die Polarisation 5 : 200 korr. Grade des deutschen Zuckerpolarimeters anzugeben. Die angegebene Methode ist auch jetzt schon wohl geeignet zur quantitativen Best. der Stärke in Handelsstärken u. Mehlen. Die Genauigkeit der Stärkebest. mittels des Zuckerpolarisationsapp. bei Verwendung einer Lsg. von 10 g auf 200 ccm berechnet sich auf ca. ± 0,1 % der angewendeten Substanz. (Z. f. öffentl. Ch. 11. 407—15. 15/11. [23/10.] 1905. Magdeburg. Öff. chem. Lab. Alberti & Hempel.) Woy.

J. Wolff, *Zur Zuckerbestimmung.* Vf. wiederholt den (schon oft gemachten) Vorschlag, das beim Kochen mit Fehlingscher Lsg. mit reduzierenden Zuckern

abgeschiedene Cu_2O mit Ferrisulfat in schwefelsaurer Lsg. umzusetzen und das gebildete Ferrosulfat mit $KMnO_4$ zu titrieren. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 427—31. 15/11. 1905.) Woy.

Andrea Corsini, *Die Guajakreaktion in der Bestimmung der Mehlsorten.* Vf. prüfte das Verhalten der Aufschwemmungen von 25 verschiedenen Mehlproben in W. gegen Guajaktinktur allein oder mit gleichen Teilen Terpentinöl gemischt. Mehr oder minder starke Bläuung trat auf bei dem Mehl von Triticum sativum, Zea mays, Secale cereale, Vicia sativa, Triticum Spella, Hordeum vulgare, Avena sativa, Lolium tumulentum, Hordeum Leverithon, Pisum sativum, Ervum Lens, Faba vulgaris, Castanea vesca, Lupinus albus, Cicer arietinum, Faseolus vulgaris, Dolichos sinensis; negatives Resultat gab das Mehl von Solanum tuberosum, Oriza sativa, Amygdalus comm,, Polygonum fagopyrum, Agrostemma githago, Claviceps purpurea, Jatropha manihot, Maranta arundinacea, Sago farinifera. — Durch positiven oder negativen Ausfall, wie durch die Intensität der Rk. können die Mehlsorten auf ihre Herkunft geprüft und event. Fälschungen aufgedeckt werden. Auch auf das Alter einiger Mehlsorten, die ihre oxydierende Fähigkeit mit der Zeit verlieren, wie z. B. Kastanienmehl, Linsenmehl, kann durch die Guajakprobe geschlossen werden. — Die beobachtete Bläuung trat nur nach Anwendung von alter oder wenigstens von einige Tage dem Licht ausgesetzter Guajaktinktur auf. Wir haben es hier also mit *indirekten Oxydasen* nach Bourquelot (C. r. de la Soc. de Biologie **1897**. IV. 402 u. 687) oder *Peroxyden* nach Linossier (C. r. de la Soc. Biologie **50**. 373) zu tun. (Gior. Farm. Chim. **54**. 481—87. 15/11. 1905. Turin.) Rona.

Lotterhos, *Ein Beitrag zur Beurteilung von Sichlers Sinacidbutyrometrie.* Seitdem Klassert (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **9**. 12) die Sinacidbutyrometrie ungünstig beurteilt hat, hat dieses Verf. wesentliche Verbesserungen erfahren. Als Ersatzmittel der H_2SO_4 dient jetzt eine wss. Lsg., die 15% Trinatriumphosphat u. 1% Trinatriumcitrat enthält. Man gibt in das Sinacidbutyrometer 10 ccm Salzlsg., 10 ccm Milch und 1 ccm Isobutylalkohol, verschliefst u. schüttelt gut durch. Nach Anwärmen im Wasserbade auf eine Temperatur zwischen 75 und 90° schüttelt man nochmals kräftig und centrifugiert dann mindestens eine Minute lang. Die Ablesung erfolgt bei 70°. Es erwies sich bei den Magermilchunterss. als zweckmäfsig, die Proben nach dem Schleudern nochmals anzuwärmen, durchzuschütteln, ein zweites Mal zu centrifugieren und erst dann abzulesen. Saure Milch bringt man durch konz. KOH in Lsg., Sahne wird nach entsprechender Verdünnung untersucht. Auf Grund der mitgeteilten vergleichenden Unterss. kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs die Sichlersche Sinacidbutyrometrie in ihrer heutigen Gestalt eine Schnellmethode ist, die der anerkannten Gerberschen Acidbutyrometrie gleichwertig ist. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 596—99. 15/11. 1905. Berlin.) Woy.

Alois Arnost, *Die Guajakreaktion der Milch.* Nach einer kurzen Übersicht über die Geschichte der Guajakrk. bespricht Vf. den Gegensatz einer Behauptung von Siegfeld (Z. f. angew. Ch. **16**. 766; C. **1903**. II. 640), dafs auch ganz frische Guajakharzlsgg. starke Rkk. geben, mit der Anschauung von Neumann-Wender (Österr. Chem. Ztg. **6**. 1; C. **1903**. I. 592), dafs zum Eintritt der Reaktionsfähigkeit eine Autoxydation der Guajaklsg. durch Stehen an Licht und Luft nötig sei. Vfs. Unterss. bestätigen die Richtigkeit der Neumann-Wenderschen Behauptung. Auch die Lsgg. in Aceton sind, wie dies auch Zink beobachtet hat, im frischen Zustande nicht reaktionsfähig. Die widersprechenden Angaben von Siegfeld sind vermutlich darauf zurückzuführen, dafs er zur Bereitung seiner Tinktur das Guajakholz 6 Stdn. lang digerierte, u. diese Zeit nach den vom Vf. gemachten Beobachtungen

vollständig ausreicht, Guajakacetonlsgg. zu aktivieren, wobei möglicherweise auch das Guajakholz selbst bereits vorher längere Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt war. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 538—40. 1/11. 1905. Czernowitz. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.) Woy.

H. Weller, *Die Bestimmung des Schmutzgehalts in der Milch.* Man verd. 50 oder 100 ccm Milch mit der gleichen Menge h. W., legt in einem Glastrichter von mittlerer Gröfse auf eine Porzellansiebplatte ein gewogenes Filter von nicht zu dünnem, gutem Filterpapier, filtriert die Fl. mit einer Saugpumpe durch und wägt den auf dem Filter gesammelten Milchschmutz nach dem Auswaschen u. Trocknen. Diese Methode ist schnell und sehr genau. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 591 bis 596. 15/11. [Sept.] 1905. Darmstadt.) Woy.

M. Siegfeld, *Untersuchungen über die Präservierung von Milchproben.* Öfters sind Milchproben geronnen ins Laboratorium eingeliefert worden, trotzdem die übersandten Probeflaschen mit einem Präservierungsmittel versehen worden waren. Besonders wurde solches bei Verwendung von Kaliumdichromat beobachtet. Es lag die Vermutung nahe, dafs die fraglichen Proben schon vor dem Einfüllen in die Versandflaschen nicht mehr frisch waren, und dafs daher einerseits die stark vorgeschrittene Zers. durch die Präservierungsmittel nicht mehr genügend gehemmt werden konnte, andererseits die bereits gebildeten Zersetzungsprodd. (Milchsäure) auf das Kaliumdichromat reduzierend wirken, und dafs nach erfolgter Reduktion keine oder doch nur eine sehr geringe desinfizierende Wrkg. vorhanden ist. Durch Verss. wurde diese Vermutung voll bestätigt. Insbesondere reduziert Milchsäure $K_2Cr_2O_7$ schon in der Kälte. Formaldehyd bewährte sich besser als $K_2Cr_2O_7$. Schon 1 Tropfen des mit der gleichen Menge W. verd. käuflichen Präparats konserviert Milch längere Zeit, schon in Säuerung übergegangene allerdings bei weitem weniger gut, 2 Tropfen genügen auch bei schon weit vorgeschrittener Säuerung, um die Gerinnung im Durchschnitt 2—3 Wochen hintanzuhalten. Mehr zu nehmen ist nicht ratsam.

Bei diesen Verss. wurde beobachtet, dafs die äufserlich wahrnehmbaren Veränderungen der Milch kein rechtes Bild von dem Fortschreiten der Zers. geben. Auch der Säuregrad gibt durchaus keinen vollkommenen Mafsstab für die vor sich gehenden Zerss. ab. Da in neuerer Zeit mit Formalin präservierte Milch als Säuglingsnahrung empfohlen wird, so wäre es geboten, festzustellen, welche die Milch bewohnenden Bakterien gegen Formalin widerstandsfähig sind, u. welche bakteriellen Zerss. in Formalinmilch vor sich geht, ehe man die Verwendung derartiger Milch zuläfst. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. 488—93. Nov. 1905. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) Woy.

W. Schmitz-Dumont, *Forense Reminessenzen aus Transvaal.* Vf. teilt eine Anzahl forensischer Fälle mit, bei denen er als Leiter des Staatslaboratoriums der ehemaligen südafrikanischen Republik tätig gewesen ist. Sie betreffen Nachweis von Blut, Sperma, Giften, unter letzteren namentlich pflanzlicher Gifte der Kaffern. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 397—404. 15/11. [25/9.*] 1905. Klotzsche-Dresden. Vortrag auf d. 10. Hauptvers. d. Verb. selbst. öff. Chemiker Deutschlands in Magdeburg.) Woy.

M. Siegfried und **E. Singewald**, *Methode zur Untersuchung von Fleischextrakten durch Bestimmung des organischen Phosphors.* Die bisherigen Methoden der Prüfung von Fleischextrakt genügen nicht zur Beantwortung der Fragen, ob das Fleischextrakt unverfälscht ist, und ob es aus frischem Fleisch dargestellt ist und auch nach seiner Darst. nicht durch Fäulnis verdorben ist. Einen Weg hierzu

glaubte SIEGFRIED (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 126; C. **1903**. II. 597) in der Best. des organischen Phosphors gefunden zu haben, indem das Muskelnukleon bei der Hydrolyse durch SS. oder Alkalien eine Zers. erfährt, bei der P_2O_5 als solche, also durch Calcium- oder Bariumsalze fällbar, gebildet wird. Hierbei wird aus dem Nukleon unter anderem auch Bernsteinsäure gebildet, welche aus frischen Fleischextrakten nicht oder nur in Spuren vorhanden ist. Vff. haben durch besondere Verss. nachgewiesen, daſs in Fleischextraktlsgg. organischer P in anorganischen übergeht und fast ganz verschwindet. In 6 Proben LIEBIGschen Fleischextraktes aus den Jahren 1894—1903 machte der organische P 9,3—11,6, im Durchschnitt 10,3 % von Gesamt-P aus. Das Alter des Extraktes übt offenbar keinen Einfluſs auf dieses Verhältnis aus. 3 andere Extrakte hatten 6,8—7,4 %. Ob hier eine ungünstige Lagerung der Extrakte die Ursache ist oder andere unbekannte Umstände, oder ob die 3 Extrakte zufällig einen geringen Gehalt an organischem P besaſsen, läſst sich noch nicht entscheiden, da noch zu wenig Zahlenmaterial vorliegt. Die Bedeutung des organischen P für die Beurteilung des Fleischextraktes beruht darin, daſs eine künstliche Erhöhung desselben durch P-haltige Zusätze kaum möglich sein dürfte.

Zur Best. des Gesamt-P werden 6,96 g Fleischextrakt zu 250 ccm gel., davon 100 ccm in der Silberschale eingedampft, mit Ätznatron und Salpeter geschmolzen, P_2O_5 durch Ammoniummolybdat abgeschieden u. als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Gefundene g $Mg_2P_2O_7 \times 10$ = % Gesamt-P. Zur Best. des organischen Phosphors löst man 15,467 g Fleischextrakt in einem 500 ccm-Kolben mit 200—300 ccm W., fällt die Phosphate durch 10 %ig. $BaCl_2$-Lsg. und 10 %ig. NH_3, füllt zur Marke, filtriert 450 ccm ab, dampft sie ein u. verfährt wie oben. Gefundene g $Mg_2P_2O_7 \times 2$ = % organischer Phosphor. Wie besondere Verss. zeigten, werden organische P-Verbb. bei dieser Arbeitsweise durch Bariumsalze und NH_3 nicht gefällt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 521—27. 1/11. 1905. Leipzig. Chem. Abt. des Physiol. Inst. der Univ.) WOY.

Hermann Matthes und **Fritz Müller**, *Über Konservierungssalze für Hackfleisch.* Vff. warnen davor, bei der Prüfung von Fleisch auf Borsäure zu empfindliche Rkk. zu verwenden. Es genügen Methoden, die mit Sicherheit in Betracht kommende Mengen Borsäure anzeigen, so daſs man annehmen kann, daſs die Borsäure dem Konservensalz absichtlich zugesetzt ist. Für den qualitativen Nachweis der Borsäure können Vff. das Verf. von RIECHELMANN u. LEUSCHER (Z. f. öffentl. Ch. **8**. 205; C. **1902**. II. 298), zur Best. das Verf. von PARTHEIL (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **5**. 1049; C. **1903**. I. 95) aufs beste empfehlen.

Das vom Deutschen Fleischerverbande angepriesene Fleischerhaltungsmittel „the SEETHs Neues Hacksals“ besteht aus rund 20 % Na-Benzoat, 75 % Na-Phosphat und 5 % Al-Tartrat. Da in der Gebrauchsanweisung ausdrücklich angegeben ist: „Auf diese Weise wird beim Beefsteakhack die beste Farbe erzielt“, so kann man derartig präpariertes Hackfleisch nach Ansicht der Vff. ohne weiteres auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes beanstanden, da die Absicht der Fleischfärbung deutlich zum Ausdruck gebracht wird. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 541—43. 1/11. 1905. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) WOY.

P. Gordan, *Der Fettgehalt des Centrifugenschlammes.* Zu den Fettbestst. werden 10 ccm Centrifugenschlamm möglichst gleichmäſsig in 100 ccm W. von 50° verteilt und das Fett in der Lsg. nach GERBER bestimmt. Bei 3 Verss. hatten 2823—2795—3794 l ungereinigter Milch 1200—1185—980 g Centrifugenschlamm geliefert. Der Fettgehalt betrug auf 1 kg Centrifugenschlamm berechnet 15—15—10 g. Bei 3 anderen Verss. hatten 3900—3627—3710 l gesiebter Milch 715—720—740 g

Centrifugenschlamm mit 10—19—12 g Fett im kg Schlamm ergeben. Die Menge des Centrifugenschlammes gestattet einen Rückschluſs auf die Reinheit der Milch. Durch das Centrifugieren wird immer Fett verloren, doch sind die Fettverluste, die auch anscheinend durch den Schmutzgehalt der Milch nicht beeinfluſst werden, unbedeutend. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. 499. Nov. 1905. Praust. Milchw. Vers.-Station der Molkereischule.) WOY.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1904.* Bedeutende technische Fortschritte sind im Berichtsjahre kaum zu verzeichnen, dagegen groſse wirtschaftliche und geschäftliche Veränderungen. Nach einem Hinweis auf geschichtliche Notizen — so soll nach einer Mitteilung in der Chem. Techn. Z. **1904**, Heft 20, das Wort Petroleum zuerst in England um 689 n. Chr. sich erwähnt finden — bespricht Verfasser die im Berichtsjahre erschienenen Arbeiten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 49—52. März. 68—71. April. 102—5. Mai. 128—32. Juni. 154—58. Juli. 178—82. August. 209—14. Sept. 233—36. Okt. 263—66. Nov. u. 288—90. Dez. 1905.) ROTH-Breslau.

Utz, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf einige Öle.* Im Anschluſs an die Untersuchungen von FENDLER über das Verhalten einiger Fette gegen HNO_2 fand Verfasser bei Anwendung eines HNO_2-haltigen Ä., nach FENDLER bereitet, daſs *Sesamöl* sich zunächst orange, schlieſslich dunkelrot färbte. *Olivenöl* und *chinesisches Holsöl* änderten sich nicht, während *Maisöl* und *Leindotteröl* sich dunkel färbten. Überschichtet man eine Lsg. von KNO_2 in W. mit Sesamöl und fügt verdünnte H_2SO_4 hinzu, so färbt sich nach Verfasser das Öl allmählich dunkelrot, während *Cottonöl* unter denselben Bedingungen vollständig gebleicht wurde. Sesam- und Cottonöl gaben nach der obigen Behandlung mit HNO_2 weder die SOLTSIENsche Zinnchlorür-, noch die HALPHENsche Rk. Es ist zu hoffen, daſs die derartig behandelten Öle ungenieſsbar sind, da sonst der Verfälschung ein weiterer Spielraum geboten wäre. (Seifensiederzeitung **32**. 901. 22/11. 1905. Würzburg.) ROTH-Breslau.

Theodor Paul und **Adolf Günther**, *Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen. 1. Abhandlung: Theoretische Betrachtungen über den Säuregrad des Weines und die Methoden zu seiner Bestimmung.* Die Arbeit zerfällt in zwei Abschnitte, von denen der eine: „Theoretische Betrachtungen über den Säuregrad des Weines“, der zweite: „Neue Methoden zur Best. des Säuregrades (der Wasserstoffionenkonzentration) des Weines“ betitelt ist. Im ersten Teile wird dargetan, daſs die bisherige Best. der „freien S.“ im Weine durch Titration für deren Charakterisierung unzureichend sei, woran sich Auseinandersetzungen über den Lösungszustand der im Weine in Lsg. befindlichen Stoffe, über ihre verschiedene Beeinflussung des Gefrier- u. Kp., sowie über die elektrolytische Dissociation der SS. u. Salze des Weines schlieſsen. Diese Erörterungen führten zu dem Schluſs, daſs die titrimetrische Bestimmung wohl Aufschluſs über die Menge der „freien Säure“ des Weines gebe, nicht aber über seinen Säuregrad. Der Säuregrad des Weines ist identisch mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen (H-Ionen). Er läſst sich einwandfrei nur nach einem Verf. bestimmen, durch welches das chemische Gleichgewicht im Weine nicht verändert wird. An der Hand einer Reihe von Verss. beweisen Vff., daſs die Molekulargewichtsbest. nach der Gefriermethode sich nicht für die Best. der Konzentration der H-Ionen im Weine eignet; sie versagt gänzlich, wenn Gemische von SS., oder gar von SS., Salzen und anderen Stoffen vorliegen, wie dies z. B. beim Wein der Fall ist. Auch

die Best. der elektrischen Leitfähigkeit führt aus diesem Grunde beim Wein nicht zum Ziele.

Dagegen ermöglichen die Rohrzuckerinversion und Essigesterkatalyse die Best. der H-Ionenkonzentration des Weines ohne störende Veränderung seines chemischen Gleichgewichtes. Die Werte für den nach der Methode der Rohrzuckerinversion ermittelten Säuregrad des Weines stimmten mit den durch Essigesterkatalyse gefundenen Werten befriedigend überein. Durch Erwärmen des Weines auf +76° wurde dessen Säuregrad nur unwesentlich erniedrigt. Der Umstand, daſs der Säuregrad auch bei tagelangem Erwärmen auf +76° gleich blieb, läſst darauf schlieſsen, daſs das bei dieser Temperatur bestehende chemische Gleichgewicht stabil ist.

Die oben erwähnten Methoden werden theoretisch und an Beispielen näher erörtert. Die bei der Inversion des Rohrzuckers durch SS. beobachteten Gesetzmäſsigkeiten stellten sich als ein wertvolles Mittel heraus, die H-Ionenkonzentration einer sauren Lsg. zu ermitteln. Es hat sich gezeigt, daſs die Inversionskonstante von der Konzentration der H-Ionen in der Lsg. abhängt, und zwar kann die Inversionskonstante k der Konzentration der invertierenden H-Ionen unter den hier in Betracht kommenden Versuchsbedingungen direkt als proportional angenommen werden. Daher genügt es, diese Konstante für eine bestimmte H-Ionenkonzentration bei einer bestimmten Temperatur zu ermitteln, u. mit der unter den gleichen Versuchsbedingungen bestimmten Inversionskonstante der zu prüfenden Lsg. zu vergleichen. Aus näher in der Arbeit dargelegten Gründen verfuhren Vf. in der Weise, daſs sie bei 76° die Inversionsgeschwindigkeit einer $^1/_{499,5}$-n. oder 499,5-litrigen HCl, welche so viel A. enthielt, als dem Gehalt des Weines entsprach, ermittelten. Da man die HCl bei dieser Verdünnung auf Grund ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu 99 % dissociiert annehmen kann, so kommt die beobachtete Inversionskonstante einer Lsg. zu, die in bezug auf die H-Ionen ca. 0,001 98-n., oder $^1/_{0,001\,98}$-litrig ist, im l 1,98 Millimol H-Ionen enthält. Mit Hilfe dieser Konstanten läſst sich nun die H-Ionenkonzentration einer anderen Fl. berechnen, was Vff. an einem Beispiele demonstrieren.

Bei der Methode der Katalyse von Estern (Essigester) zur Best. des Säuregrades des Weines bilden die von OSTWALD angegebenen Reaktionsgesetzmäſsigkeiten die Grundlage. Da bei der Zers. des Esters Essigsäure frei wird, so kann der Reaktionsverlauf, der bei der Zuckerinversion mittels des Polarisationsapp. gemessen wird, hier durch Titrieren quantitativ verfolgt werden. Vff. berücksichtigten bei der Ausarbeitung dieser Verff. zur Best. des Säuregrades den Einfluſs der im Weine natürlich vorkommenden fermentartigen, invertierenden Stoffe auf die Inversion des Rohrzuckers; dieser Einfluſs läſst sich durch Erhitzen des Weines aufheben. — Vff. wählten, wie erwähnt, die Temperatur von 76°, die in einem besonderen, in der Arbeit beschriebenen Thermostaten hergestellt wird; ihre Einwirkungsdauer bei der Best. beträgt 30 Min. Das Verf., den Säuregrad des Weines durch Rohrzuckerinversion bei +76° zu bestimmen, empfiehlt sich besonders wegen ihrer leichten Ausführbarkeit u. kurzen Zeitdauer. (Arbb. Kais. Ges.-A. **23**. 189—260.) PROSK.

F. Utz, *Ist der wässerige Auszug der Macis optisch aktiv?* Diese Frage beantworten LUDWIG und HAUPT (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **9**. 200; C. **1905**. I. 965) bejahend, SPAETH (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 26; C. **1905**. II. 715) dagegen verneinend. Vf. hat 12 Proben von Banda-Macis nach den Angaben von LUDWIG u. HAUPT untersucht und bei allen Proben wss. Fll. erhalten, welche den polarisierten Lichtstrahl um 1,0—2,4° nach rechts ablenkten (26,048 g : 100 ccm). (Apoth.-Ztg. **20**. 971—72. 2/12. 1905. Würzburg. Chem. Abt. d. hygien.-chem. Untersuchungsstation.) DÜSTERBEHN.

R. Rank, *Ein einfacher Zuckernachweis im Harn.* Man versetzt 2—3 ccm Harn mit dem gleichen Volumen Kalilauge, gibt 0,1—0,2 g Phenylhydrazin hinzu und kocht bis zur Lsg. auf. Säuert man diese hierauf langsam mit verd. Essigsäure an, so wird sie, falls Zucker vorhanden, undurchsichtig trüb. Will man noch sicherer gehen, so fällt man vorerst den zu prüfenden Harn mit etwas Bleiessig u. behandelt das Filtrat wie oben. Diese Methode ist sehr dienlich in Fällen mit weniger als 0,1% Zuckergehalt, wo NYLANDERs Reagens noch nicht reduziert wird, wie bei zweifelhaften Kupferreduktionen. (Z. Österr. Apoth.-V. **43**. 1038. 21/10. 1905.) BLOCH.

Henri Coudon, *Analyse der Gerbstoffe und Beurteilung ihres technischen Wertes.* Die Beurteilung von Gerbstoffen richtet sich zunächst nach ihrer Analyse, die, nach den heutigen internationalen Normen ausgeführt, eine Beurteilung des betreffenden Prod. auf Grund seines Gehaltes an durch die Haut absorbierbaren Bestandteilen gestattet. Bei Gerbextrakten bestimmt man noch den Gehalt an W. u. an a) l. u. b) unl. Nichtgerbstoffen. Ein guter Gerbextrakt muſs, auſser einem hohen Gehalt an assimilierbaren Gerbstoffen, reich an l. Nichtgerbstoffen (Extraktstoffen) sein, um besonders für die Schnellgerberei sich zu eignen. Schlieſslich muſs man in der Praxis noch die Farbe des Extraktes, d. h. sein Entfärbungsvermögen berücksichtigen, zu dessen Best. Vf. eine Menge des Extraktes, die etwa 1 g assimilierbarem Gerbstoff entspricht, mit destilliertem Wasser zu 100 ccm auffüllt, mit 1 g trockenem Hautpulver öfters durchschüttelt, nach 24 Stunden filtriert, die Haut wäscht und nach dem Trocknen ihre Farbe beurteilt. (Collegium **1905**. 366—69. 18/11. 1905.) ROTH-Berlin.

H. Becker, *Der Nachweis von Eisenpartikeln im Sumach.* Zwei Glasscheiben (gebrauchte u. gereinigte photographische Platten in der Gröſse 13 : 18 cm) werden je mit einem sie vollständig deckenden Blatt Filtrierpapier belegt. Das eine wird mit einer stark verd. Tanninlsg. oder mit einer Verdünnung des wss. Auszuges der zu untersuchenden Probe getränkt und mit 1 g des zu untersuchenden Sumachpulvers vollständig überdeckt, das mittels eines Siebes gleichmäſsig verteilt wird. Die zweite Platte wird mit einer etwa 1%ig. Essigsäure getränkt, auf die mit Sumach überstreute Platte gelegt und fest angepreſst. Nach kurzer Zeit treten die vorhandenen Eisenteile als schwarze Flecken auf dem mit Gerbstoff getränkten Papier hervor, mit denen man noch event. zur Kontrolle die Berlinerblaurk. anstellen kann. Nach 2 Stunden wird das mit Sumach bestreut gewesene Blatt abgewaschen, getrocknet und zweckmäſsig dem Analysenbericht beigefügt. Das Auftreten bis zu zwei Eisenpartikeln bei dieser Prüfung berücksichtigt Vf. nicht weiter; bei 3—5 Partikeln wird der Eisengehalt besonders hervorgehoben, bei mehr wird die Sumachprobe beanstandet. (Collegium **1905**. 373—74. 25/11. 1905. Frankfurt a. M.) ROTH-Breslau.

John C. Umney, *Die Handelsgrade von Lack und ihre Wertung.* Nach TSCHIRCH besteht *Schellack* in der Hauptsache aus ca. 6% Wachs, bis zu 6% Laccin (Pigment), aus Laccinsäure, nahe verwandt mit dem Cochinealfarbstoff, und aus 70—85% harziger Substanz, von der 65% unl. in Ä. sind, wahrscheinlich ein Resinotannolester der Aleuritinsäure, und 35% l. in Ä., das gelbfärbende sogen. Erythrolaccin einschlieſsend. Wenn von anderer Seite auch behauptet worden ist, daſs viele der tief gelblich gefärbten Schellacks Auripigment enthalten, so kann Vf. dies nicht bestätigen. Zum qualitativen Nachweis von Harz empfiehlt sich das Verf. von PARRY, wonach man das Muster in A. löst, die Lsg. in W. gieſst, das Pulver auf Filtrierpapier sammelt und trocknet und mit PAe. verreibt. Die filtrierte PAe.-Lsg. zeigt beim Schütteln mit einer Spur Cu-Acetat in wenig W. bei Ggw. von Harz

smaragdgrüne Färbung. Die Best. der D. hält Vf. als Nachweis der Reinheit der Ware für bedeutungslos. PAe. soll nicht mehr als 5—6 % des Schellacks lösen; doch ist auch die Best. der Löslichkeit ein nur bedingt brauchbares Mittel zur Unterscheidung guter und schlechter Ware. Sicherer ist die Best. der SZ. u. EZ., deren durchschnittliche Werte für Schellack 60, bezw. 160 ist, für Harz 165, bezw. 5. Besonders wertvoll ist die Jodzahl, nach HÜBL bestimmt, die nach den Unterss. des Vfs. in naher Übereinstimmung mit dem derzeitigen Marktwert der Ware steht. Vf. gibt SZ., EZ. und Jodzahl von 11 zur Zeit im Handel befindlichen Schellackarten an: 1. Seed Lac (Inferior) 53, 150, 10,5. 2. Seed Lac (Good) 64, 142, 8,0. 3. Stick Lac 44, 167, 14,6. 4. Button Lac (Bagoo) 58, 150, 23,6. 5. Button Lac 78, 122, 33,2. 6. Orange Shellac, T. N. (Ordinary) 56, 150, 12,5. 7. Selected T. N. (Ralli) 61, 150, 11,0. 8. Finest Native Lac, F. R. 61, 153, 9,0. 9. Orange Shellac, V. S. O. 66, 153, 8,0. 10. Finest Native Lac, B. 69, 164, 8,5. 11. Garnet Lac 64, 153, 21,0.

Zum Bleichen des Schellacks werden 2 Methoden verwendet. 1. Man löst in Alkali, fügt frische Na-Hypochloritlsg. hinzu, fällt den Schellack wieder mit H_2SO_4 aus und wäscht ihn mit h. W. So gebleicht ist der Schellack nicht klar l. in A., weil er noch natürliches Wachs zurückhält, u. wird mit der Zeit ganz unl. 2. Das Wachs wird von der alkal. Lsg. abfiltriert, zum Ausfallen des Schellacks aber wird HCl benutzt; im übrigen bleibt alles wie bei 1. Der so gebleichte Schellack ist in A. völlig l. und bleibt es auch lange Zeit. Best. einer Jodzahl ist bei gebleichtem Schellack wegen der chemischen Veränderungen, die er erlitten, und eines, wenn auch schwachen, Cl-Gehaltes wegen, wertlos. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 653 bis 654. 11/11. [7/11.*] 1905. London.) LEIMBACH.

Chester Ahlum, *Nachweis von Tabak und Sumach in Kesselsteingegenmitteln.* Zu Gegenmitteln gegen Kesselstein werden bekanntlich vielfach tanninhaltige Pflanzenauszüge benutzt. Als Auszugsmaterialien dienen hierzu Tabak u. Sumach. Der Nachweis, welcher dieser beiden Materialien zum Auszuge benutzt worden ist, ist chemisch oft nicht leicht zu führen, gelingt dagegen mikroskopisch meist sehr gut. Man hellt den in W. unl. Teil des Präparates gut auf und mikroskopiert ihn, wobei namentlich Haare und die Oberhautzellen von Blattresten einen guten Anhalt geben. (Journ. Franklin Inst. **160**. 369—71. Nov. [19/1.*] 1905.) WOY.

C. Bender, *Über die Untersuchung von Zündmassen.* Bei der Unters. der jetzt so verbreiteten Zündmassen wie z. B. der Zündpillen in Bergmannslampen u. dergl. wird man vor allem das Mikroskop heranziehen müssen, wenn man auch kaum immer alle Komponenten der alles Mögliche und Unmögliche enthaltenden MM. ermitteln wird. Eine vom Vf. untersuchte Zündmasse sollte ein Gemenge von gewöhnlichem *Phosphor*, *chlorsaurem Kalium*, *Gummi*, *Ultramarin* und *Lykopodium* sein; letzteres ließ sich u. Mk., unter dem es sonst leicht erkennbar war, nicht nachweisen. Die Zündmasse war auf Baumwollenlitzen aufgetragen, das Ganze mit *Paraffin* überzogen und wahrscheinlich noch vorher lackiert. Vf. extrahierte eine abgewogene Menge der ganzen Zündbänder im SOXHLETschen App. Der Ä.-Rückstand ergab *Paraffin* + *Lack*; der abdestillierte Ä. wie der Rückstand rochen deutlich nach Phosphor. Die Natur des Paraffins läßt sich durch Erhitzen des Rückstandes mit rauchender H_2SO_4 und Best. des F. des so gereinigten Prod. erkennen; die Art des Lackes ließ sich nicht ermitteln. Die vom Paraffin und Lack befreiten, stark rauchenden, event. noch gewogenen Bänder werden nun sofort in einem Kolben mit Rückflußkühler, durch den ein langsamer CO_2-Strom geleitet wird, mehr oder weniger gekocht, um die Zündmasse loszulösen, wobei der Phosphor in Form kleinerer oder größerer, geschm. Kugeln erhalten wird, die man

mit der Pinzette herausnehmen und wägen kann. Man wäscht alsdann die von der M. abgespülten Bänder mit W., wägt sie lufttrocken u. erhält aus der Differenz — ursprüngliches Gewicht der Bänder — (Paraffin + Lack + leere Bänder) — das Gewicht der Zünder. Das mit den Bändern gekochte W. filtriert man über ein gewogenes Filter, trocknet bei 100°, wägt (etwa vorhandene organische Bestandteile), glüht und wägt wieder. Man erfährt so den Gehalt an sogen. Füllmassen (*Schwerspat, Kieselgur, Zinkweiſs, Quarz, Glasmehl, Kalkstein, Traganth*).

Ein Teil der Lsg. wird mit Oxalsäure eingedampft, geglüht, der Glührückstand wird mit HCl eingedampft, geglüht und gewogen. Im gel. Rückstand wird das Chlor titrimetrisch mit $^1/_{10}$-n. Silberlsg. bestimmt. Bei Ggw. von salpetersauren Salzen, Chlorverbb. oder Substanzen, die das Cl in Form l. Chlormetalle binden können, reduziert man die Lsg. mit Zn + H_2SO_4 oder Essigsäure u. bestimmt das Chlor des in der Zündmasse vorhandenen *chlorsauren Kaliums*. Zur Best. von K wird ebenfalls mit Oxalsäure eingedampft, geglüht u. mit $PtCl_4$ gefällt. Zur Best. des *Gummis* wird ein Teil der Lsg. eingedampft, bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gewogen u. von diesem Gewicht das des chlorsauren Kaliums abgezogen. Durch Glühen und Überführen in KCl erhält man eine weitere Kontrolle u. kann event. auch den im Gummi vorhandenen *Kalk* bestimmen, der auch bei der Chlorbest. unter Umständen zu berücksichtigen ist.

Zur Best. des *Phosphors* kann auch eine gröfsere Zahl der Zündbänder, mit Brom übergossen, so lange stehen gelassen werden, bis alles zers. ist, dann mit W. und HCl übergossen, vom ausgeschiedenen Paraffin abfiltriert, mit Salpeter u. HNO_3 verdampft, geglüht, nochmals mit HNO_3 behandelt und dann mit Magnesiamixtur, bezw. bei Ggw. von Tonerde oder Erdalkalien, mit Molybdänlsg. in bekannter Weise gefällt werden.

Beim Ablösen der Zündpillen von den Bändern und Streifen muſs man sehr vorsichtig sein, da dieselben leicht explodieren. — Zwei andere, vom Vf. untersuchte Zündmassen enthielten Paraffin in der Zündmasse selbst, chlorsaures Kalium, Gummi, roten P und schwefelsauren Kalk, bezw. Schwefelantimon. Bei den Zündmassen mit weiſsem P hat man auch noch auf die Art der Verteilung desselben sein Augenmerk zu richten, da es auf dieselbe bei der Fabrikation ankommt. (Die Chem. Ind. **28**. 679—82. 15/11. 1905. Wiesbaden.) ROTH-Breslau.

Technische Chemie.

A. Gröger, *Der Osmoseapparat.* Enthält die Beschreibung der in der Industrie früher und derzeit verwendeten App. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 98—108. November 1905.) BLOCH.

J. Heinemann, *Der „Bijur"-Akkumulator.* Die Arbeit gibt die Vorzüge der neuen Akkumulatorenplatten von JOSEPH BIJUR und J. S. C. WELLS (vgl. auch DRP. 165232; C. **1905**. II. 1759) wieder. Die Platte ist aus kleinen, fein abgeteilten Einzelteilen gefertigt, deren jeder sich frei und unumschränkt ausdehnen kann und fest an ein starkes, stützendes und leitendes Trägergestell gestützt ist. Die wirksame M. ist eine andere als die bisher angewendete; auch die billige Schweiſsung zweier Elemente ist neu. Die ausführliche Beschreibung muſs im Original nachgesehen werden. (Elektrochem. Ztschr. **12**. 155—58. November 1905.) BLOCH.

M. Neumann, *Das Niedenführsche Intensivsystem.* Der Vortrag von LÜTY (Z. f. angew. Ch. **18**. 1253; C. **1905**. II. 934) veranlaſst den Vf. zu einer eingehenden Kritik des NIEDENFÜHRschen Verf., dessen Erfolge nach Vfs. Ansicht nur

scheinbare sind. Dadurch, daſs die Intensivproduktion bis über die zulässige Grenze hinaus forciert wird, werden Amortisations- und Reparaturquoten so erhöht werden, daſs der anfängliche Erfolg mehr als ausgeglichen wird. (Z. f. angew. Ch. 18. 1814—18. 17/11. [29/8.] 1905. Cronberg i. T.) WOY.

B. **Neumann**, *Metallurgie und Hüttenkunde.* Bericht über Fortschritte im 2. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. **4**. 507—11. 15/11. und 529—32. 1/12. 1905. Darmstadt.) WOY.

Leopold Nathan, unter Mitarbeit von **Arthur Schmid** (Referent **Willy Fuchs**), *Über den Einfluſs der Metalle auf gärende Flüssigkeiten.* III. Mitteilung. C. *Versuche mit Bierwürze unter gleichzeitiger Einwirkung verschiedener Metalle.* (*Vgl.* Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **13**. 93; **14**. 289; C. **1904**. II. 374; **1905**. I. 1749.) Eine deutlich gesteigerte Giftwrkg. Hefe gegenüber bei Anwendung verschiedener Metalle (Sn + Pb, Sn + Cu, Sn + Ag, Cu + Zn, Cu + Fe) trat nicht ein. Die angewendeten Metallpaare verhielten sich ungefähr so wie ihre Legierungen. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde der Einfluſs der Metalle auf den Helligkeitsgrad der Biere nach der Gärung berücksichtigt. Ganz ohne Einfluſs auf Gärung, Hefevermehrung und Aussehen des Bieres scheint nur Glas zu sein; dagegen scheinen Ag und Au eine kleine Reduktion der Hefeernte herbeizuführen. Cu u. Ni hatten eine Veränderung der Farbtiefe zur Folge, während bei den übrigen Metallen die Wrkg. sich in bunter Reihe steigerte. Als starke Gifte sind konform den früheren Ergebnissen Fe, Sn, Zn, Bronze, Pb, Al, Messing zu bezeichnen. Für die Praxis ergibt sich aus den Verss., daſs das vielfache Zusammenbringen der Bierwürze mit Metallen vor und während der Gärung (besonders Cu, Fe und Sn) für die Gärung nicht von Vorteil ist. Als Idealzustand muſs die Bierbereitung in Glasgefäſsen ohne Metallgarnituren bezeichnet werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **15**. 349—52. 28/10. 1905.) PROSKAUER.

Adolf Günther, *Ergebnisse der Weinstatistik für 1903.* Die vorliegenden Ergebnisse der Weinstatistik für 1903 und der Moststatistik für 1904 sind im wesentlichen nach denselben Grundsätzen bearbeitet, wie die vorjährigen Berichte (Arbb. Kais. Ges.-A. **20**. 155; **22**. 1; C. **1904**. I. 325; II. 1174). Den statistischen Angaben sind Erläuterungen vorangestellt, welche die von den Berichterstattern gemachten Erfahrungen bezüglich der Probeentnahme und Unters. der Weine und Moste wiedergeben. Auch dieses Mal ist den Ergebnissen der Weinstatistik der Nachweis des Verschnittgeschäftes im deutschen Zollgebiet während des Jahres 1904 beigefügt, während die amtliche Statistik der Weinmosternte des Jahres 1904 im Anschluſs an die Ergebnisse der Moststatistik für 1904 als wünschenswerte Ergänzung zu dieser Aufnahme gefunden hat. Zugleich ist eine Reihe von wissenschaftlichen Fragen, deren Bearbeitung zum Teil auf den Jahresversammlungen der Kommission für die amtliche Weinstatistik angeregt wurde, bei der diesjährigen Berichterstattung berücksichtigt worden.

Vf. berichtet über die am 8. und 9. September 1904 zu Geisenheim stattgehabten Beratungen der Kommission für die amtliche Weinstatistik. — Die alsdann folgenden Mitteilungen enthalten die analytischen Daten von im ganzen 475 Weinen u. 2096 Mosten. Es entfallen davon auf die Weinbaugebiete Preuſsens 69 Weine und 421 Moste, Bayerns 59 Weine und 236 Moste, Sachsens 13 Moste, Württembergs 105 Weine und 93 Moste, Badens 23 Weine u. 197 Moste, Hessens 110 Weine und 837 Moste und Elsaſs-Lothringens 109 Weine und 299 Moste. Die Berichte, welche im Gesundheitsamte gesammelt wurden und hier veröffentlicht werden, sind erstattet worden von K. WINDISCH (Geisenheim), TH. OMEIS (Würz-

burg), HALENKE (Speier), R. MEISSNER (Weinsberg in Württemberg), J. BEHRENS (Augustenberg in Baden), MAYRHOFER (Mainz), WELLER (Darmstadt), KULISCH (Colmar i. Els.) u. AMTHOR (Straſsburg). (Arbb. Kais. Ges.-A. **23**. 1—77. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Ergebnisse *der Moststatistik für 1904. Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen, gesammelt im Kaiserlichen Gesundheitsamte.* Die im vorstehenden Referat erwähnten Ergebnisse der Moststatistik für 1904 werden in diesem Berichte mitgeteilt von PHILIPP SCHMIDT (Geisenheim), TH. OMEIS (Würzburg), HALENKE (Speyer), RENK (Dresden), R. MEISSNER (Weinsberg), J. BEHRENS (Augustenberg), MAYRHOFER (Mainz), WELLER (Darmstadt), KULISCH (Colmar i. Els.) u. AMTHOR (Straſsburg). Ein Anhang enthält den Bericht über die Weinmosternte 1904 aus den Viertelj.-Heften z. Stat. d. D. Reiches 1905. Heft 1. (Arbb. Kais. Ges.-A. **23**. 78—188.) PROSKAUER.

G. Bornemann, *Fette und fette Öle.* Bericht über Arbeiten des ersten Halbjahrs 1905. (Chem. Ztschr. **4**. 534—37. 1/12. 1905. Chemnitz.) WOY.

Société anonyme des Usines J. E. de Bruyn, *Verfahren zur Entfärbung von Ölen und Fetten.* Bei diesem Verf. wird im Vakuum gearbeitet und durch einen Luftstrom die in den Entfärbungsmitteln vorhandene Feuchtigkeit abgesaugt. Man verfährt in der Weise, daſs man zunächst in die betreffenden geeigneten App. die Entfärbungsmittel einführt, ein Rührwerk in Bewegung setzt, gleichzeitig erwärmt, nach beendeter Operation Luft in den App. treten läſst u. das Ganze einer Filterpresse zuführt. Das Fett wird nach diesem Verf. vollkommen entfärbt und vor allem jede Oxydation des behandelten Fettes vermieden. (Les Corps Gras industriels **32**. 130—31. 15/11. 1905.) ROTH-Breslau.

P. Heermann, *Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse. IX. Der Zinn-Phosphatprozeſs.* (Vgl. C. **1905**. I. 1059.) Im ersten Teile der Abhandlung erörtert Vf. die Frage: In welcher Form wird das Zinnphosphat auf der Faser fixiert; wieviel Phosphorsäure wird von dem Zinn günstigsten Falls aufgenommen? Es wurden zwei Stränge Seide (Organsin) entbastet, gut gereinigt und im Groſsbetriebe einer Passage Chlorzinn (30° Bé.) unterworfen, darauf gut gewaschen und mit Na_2HPO_4 behandelt, der eine bei 75°, der andere bei 100°. Hierauf wurde wieder gut gereinigt, über Nacht in dest. W. gelegt und getrocknet. Der Gehalt an Zinnoxyd wurde nach 2 Methoden bestimmt. Erstens durch Best. des Sn in der Asche, durch Schmelzen mit Schwefel-Soda, Fällen als Zinnsulfid u. Wägen als Zinnoxyd; zweitens durch nasse Oxydation nach KJELDAHL mittels rauchender H_2SO_4 und $KClO_3$, Fällen als Sulfid und Wägen als Zinnoxyd. Der Gehalt an Phosphorsäure wurde bestimmt durch Schmelzen der Asche mit Ätzkali, Fällen in salpetersaurer Lösung als pyrophosphorsaures Molybdänammonium, Wägen als pyrophosphorsaure Magnesia. Aus den gefundenen Zahlen folgt, daſs das Maximum des Phosphats bereits bei einer Temperatur von 75° aufgenommen wird. Zinn und Phosphorsäure stehen durchschnittlich etwa im Verhältnis $3SnO_2 : 1P_2O_5$. Daraus ist aber nicht zu schlieſsen, daſs eine Verb. der Formel $3SnO_2 \cdot P_2O_5$ vorliegt. Die B. des Zinnphosphats auf der Seide erfolgt vielmehr ohne bestimmte Gesetzmäſsigkeit, je nach Temperatur und Konzentration des Phosphatbades kann mehr oder weniger Phosphorsäure fixiert werden. Das Verhältnis $3SnO_2 \cdot P_2O_5$ stellt den Maximalgehalt an Phosphorsäure dar. Da aber mit Recht anzunehmen ist, daſs sich nicht das gesamte Zinn in Phosphat umsetzt, wohl aber der allergröſste Teil, so dürfte das in der Mischung von Zinnoxyd und Zinnphosphat vorhandene Zinnphosphat von der Zus. $2SnO_2 \cdot P_2O_5$ sein u. ein zweifach

basisches sekundäres Zinnphosphat der Formel $Sn(HPO_4)(OH)_2$, bezw. $Sn(HPO_4)O$ repräsentieren.

Fernerhin behandelte Vf. die Frage: In welcher Weise verläuft der Zinnphosphatprozefs? Hier war zunächst der folgende scheinbare Widerspruch aufzuklären. Nach der Chlorzinnbeizung u. der Waschoperation befindet sich die Beize (neben geringen Mengen zurückgebliebener S.) als Zinnoxydhydrat auf der Faser, also in Form freier Base; hierauf wirkt nun das alkalisch reagierende Na_2HPO_4 unter B. eines Zinnphosphats; danach sollte man erwarten, dafs die Phosphatbäder nach der Benutzung alkalireicher würden, es ist aber aus der Praxis gerade das Gegenteil bekannt, die Phosphatbäder werden stets saurer und werden in der Technik durch Alkalizusatz wieder auf die ursprüngliche Basizität gestellt. Vf. hat nun festgestellt, dafs das Sauerwerden der Phosphatbäder lediglich auf den in der zinngebeizten Seide noch vorhandenen Gehalt an Säure zurückzuführen ist. Es ist also eine Nebenerscheinung und hat mit dem Zinnphosphatprozefs selbst nichts zu tun. Die Hauptrk. verläuft vielmehr so, dafs Na_2HPO_4 als solches von der zinngebeizten Seide aufgenommen wird. Es ist nun aber bekannt, dafs die Faser die Natronbase nicht dauernd fixiert, u. dafs das Natrium keinen konstituierenden Bestandteil der phosphierten Seide ausmacht. Vf. konnte auch diese Verhältnisse aufklären. Ein gezinnter und ein nicht gezinnter Seidenstrang wurden mit Na_2HPO_4 behandelt u. so weit ausgepreſst, dafs jeder Strang noch 100% seines Gewichts an überschüssiger Phosphatlsg. enthielt. Nun wurde jeder Strang einzeln in dest. W. gespült und die Alkalität der ersten fünf Spülwässer bestimmt. Schon beim Einbringen der beiden Stränge in W. zeigt sich ein charakteristischer Unterschied, indem der gezinnte Strang ein bedeutendes Schäumen verursacht, der andere nicht. Der Alkaligehalt der Spülwässer erwies sich bei der zinnphosphierten Seide als bedeutend gröfser als bei der nur phosphierten. Vf. kommt also zu dem Resultat: Der Zinnphosphatprozefs geht in der Weise vor sich, dafs das auf der Faser fixierte Zinnoxydhydrat als Base u. S. gleichzeitig wirkend, mit Na_2HPO_4 in erster Reaktionsphase zu einem Zinnoxydnatriumphosphat zusammentritt. Letztere Verb. wird in zweiter Phase beim Waschen zerlegt in basisches sekundäres Zinnphosphat und Natrium, welches sich mit überschüssigem Na_2HPO_4 zu Na_3PO_4 verbindet. Die Basizität des Bades bleibt sonach (bis auf die mit der Faser eingeführte S.) konstant, da das gesamte Mol. Na_2HPO_4 in Rk. tretend, das Phosphatbad verläfst, um das Alkali erst später beim Waschen abzuspalten. (Färberzeitung **16**. 323—26. 1/11. und 340—43. 15/11. 1905.) PRAGER.

Alfred Abt, *Über Ameisensäure und ihre Verwendung in der Wollfärberei.* Gegenüber den Ausführungen von KAPFF (Färberzeitung **16**. 309; C. **1905**. II 1470) betont Vf., dafs die Tatsache bestehen bleibt, dafs bei Verwendung eines Überschusses an Chrom, den die praktische Beizung in den meisten Fällen erfordert, die *Ameisensäurebeize* bei verschiedenen Farbstoffen, wie besonders bei Anthracenblau WG., stumpfere Färbungen gibt, als die Weinsteinbeize. (Färberzeitung **16**. 344—45. 15/11. 1905.) PRAGER.

George Watt, *Die Lackindustrie von Indien.* (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 646—52. 11/11. [7/11.*] 1905. London.) LEIMBACH.

K. Süvern, *Textilindustrie.* Bericht über Neuerungen auf dem Gebiete der Herst. künstlicher Seide. (Chem. Ztschr. **4**. 539—41. 1/12. 1905. Berlin.) WOY.

Menzel, *Die Verarbeitung des Ammoniakwassers unter Berücksichtigung der in den letzten Jahren eingeführten Verbesserungen.* Die möglichst vollständige Ge-

winnung des NH_3 hängt in erster Linie von den dafür aufgestellten Waschapparaten ab; in vielen Fällen wird ein grofser Teil des NH_3 in die Reiniger verschleppt und geht dort verloren. Die Waschanlage einer Gasanstalt soll die Forderung erfüllen, dafs höchstens 3 g NH_3 in 100 cbm verbleiben. Um bei der Verarbeitung des Ammoniakwassers Ammoniakverluste auszuschliefsen, müfste nach Auffassung des Vfs. jede Gasanstalt die folgenden Einrichtungen haben: 1. die selbsttätigen Abflufsventile an Abtreibapparaten (vgl. J. f. Gasbel. **47**. 303; C. **1904**. I. 1184), 2. die selbsttätigen Dampfkalkpumpen für die Zuführung des Kalkes bei der Verarbeitung, 3. die GIMPELsche Glocke bei der Herst. von Ammoniumsulfat (vgl. J. f. Gasbel. **48**. 683; C. **1905**. II. 935), und 4. die für die Ausscheidung der CO_2 in der Wärme nötige Apparatur. Diese 4 Einrichtungen sind als die letzten Verbesserungen auf dem Gebiete der Verarbeitung des Ammoniakwassers zu betrachten; Vf. beschreibt eingehend die bei ihrer Anwendung erwachsenden Vorteile. (J. f. Gasbel. **48**. 997—1001. 11/11. 1905. Berlin.) HÖNIGSBERGER.

O. A. Rhousopoulos, *Über die Reinigung und Konservierung der Antiquitäten.* (Vortrag vor dem 1. internat. archäolog. Kongrefs zu Athen.) Redner stellt das Gesetz auf: Je vollständiger die Reinigung, desto sicherer die Konservierung. Durch vollständige Reinigung kommt manches bis dahin Unbekannte, Inschriften, Ornamente, Form, zum Vorschein. Der Apfel des event. Paris entpuppte sich z. B. danach als eine Vase aus einer Legierung von Zinn, Blei, Zink u. wenig Eisen. Der bronzene event. Paris selbst schwitzte, hygroskopisches Meersalz auf ihm zog aus der Luft W. an u. begünstigte die Umwandlung des Metalles in staubförmige Chloride. Zu seiner Erhaltung wurde er so lange mit destilliertem W. ausgekocht, bis kein Meersalz mit $AgNO_3$ mehr nachweisbar war, dann mit Wasserstoff im status nascendi (aus Zink + Salzsäure, darauf aus Zink u. Schwefelsäure, auch Zinkstaub und SS.) behandelt, dann mit sehr verd. Sodalsg., mit W., destilliertem W. und endlich nach RATHGEN mit A. ausgelaugt. Dann wurde erhitzt und der noch sehr warme Gegenstand mit einer Bürste überstrichen, die auf reines Wachs gerieben ward. Diese Methode ist älter (mitgeteilt 1890 im Athener deutschen archäolog. Inst.) als die RATHGENs, ist vollständig u. auf Gold- u. Silber-, bezw. gemischte Gold-, Silber- u. Kupfergegenstände übertragbar, doch leistet bei beiden die Cyankaliummethode die besseren und schnelleren Dienste, besonders bei Gegenständen, die eine radikalere Behandlung nicht vertragen. Auch hier geht ein Auslaugen mit W. voraus, und folgt ein solches mit destilliertem W. u. A. — Die Cyankaliumlsg. ist auch bei Kupfergegenständen zu brauchen, bei denen das Reduktionsverf. mangels Metalls unwirksam ist. Die so gereinigten Gegenstände werden durch einen Zaponüberzug konserviert, der auch (statt Leimlsg.) bei Holz, Knochen, Elfenbein etc. zur Festigung und zum Zusammenhalten morscher Gegenstände und in der Stereochromie dort, wo sich Wasserglas nicht anwenden läfst, gute Dienste tut.

Für die Reinigung eiserner Gegenstände hat Redner noch nichts erreicht; Holz und Fasern werden zur Konservierung mit Kupfersulfat, Zinkchlorid, Sublimat etc. getränkt u. event. mit einem Zaponüberzug versehen. Gegenstände, die durch die Feuchtigkeit und CO_2 der Luft angegriffen werden, stellt man unter Luftabschlufs neben Calciumchlorid oder Ätznatron. — Die „edle“ *Patina* (aus basisch kohlensauren Kupfersalzen) dürfte natürlichen Ursprungs sein, die „wilde“ Patina (rogna, caries) wirkt tatsächlich ansteckend, so dafs keine infizierten Gegenstände neben intakten stehen dürfen. Die angegriffenen Sammlungen werden durch die Reduktionsmethode oder durch Auslaugen und Erhitzen geheilt. — Bei den farbigen Lecithen erfolgt Reinigung durch vorsichtige Anwendung von chemisch reiner, verd. Salzsäure; dadurch entstehen keine gelben Flecke, und das Entblättern wird ver-

mieden. Dann laugt man mit destilliertem W. aus und gibt einen Zaponüberzug. — Im Altertume wurden die Marmorstücke durch reinen Kalk festgekittet, welcher mit der Zeit in kohlensaures Calcium überging. — Die hohlen Goldgegenstände wurden mit Wachs gefüllt. — Die Legierung der *Bronzen* von Antikythera bestand aus etwa 85 % Kupfer und 15 % Zinn. — Vorstehende Methoden in Befunden wurden an Antiquitäten von der Akropolis, aus dem Antikytherameer und von Mykenä, auch an ägyptischen gemacht. Die Marmorfiguren des Parthenonfrieses müfsten durch Chemiker an Ort und Stelle konserviert werden. (Chem.-Ztg. **29**. 1198—99. 18/11. 1905. Athen. Lab. der Industrie- u. Handelsakademie.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 165205 vom 22/9. 1904. [14/11. 1905].

James Hyndes Gillies, Melbourne (Australien), *Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen mechanischen Scheidung sulfidischer Erze von ihrer Gangart in einem warmen, freie Säure enthaltenden Bade.* Die Scheidung geschieht in der Weise, dafs die in der w., sauren Scheidefl. aus den sulfidischen Bestandteilen der eingebrachten gepulverten Schwefelerze oder sulfidischen Abfälle entwickelten Gasblasen die kleinen Sulfidteilchen an die Oberfläche der Fl. heben u. die Schwefelmetalle daher gesondert von der Gangart ausgeräumt werden können. Dabei werden sowohl die durch die Gasblasen in einen besonderen Raum geförderten Sulfidteile als auch die unbeeinflufst gebliebenen, in der Scheideflüssigkeit zu Boden sinkenden Teile des Aufbereitungsgutes am Boden des Scheidebehälters für sich durch Öffnungen mittels hinzugeleiteter k. Scheideflüssigkeit abgeführt, und die Zu- und Ableitung wird so geregelt, dafs die Fl. in dem oberen Teile des Scheidebehälters möglichst auf dem gleichen Niveau bleibt. Der Scheidebehälter besteht aus einem trichterförmigen, heizbaren, mit der Scheideflüssigkeit gefüllten Behälter, welchem das Erzgemisch oben am Trichterrand zugeführt wird, u. in welchem ein zweiter Trichter angeordnet ist, welcher mit Durchtrittsschlitzen für die mit Gasblasen aus dem Raum zwischen den beiden Trichterwandungen hochsteigenden Sulfidteilchen versehen ist. Beide Trichter besitzen an ihrem Fufse besondere Auslafsstutzen, in welchem die Zufuhr kalter Scheideflüssigkeit über den Austrittsöffnungen für das Erz und die Gangart erfolgt, so dafs beide nur durch diese Fl. fortgeführt werden. Dabei kann der äufsere Trichter stufenförmig abgesetzt sein, so dafs das in dem Zwischenraum zwischen dem inneren und dem äufseren Trichter von oben nach unten wandernde Gut längere Zeit an der äufseren Trichterwand verweilt. Die mit Gasbläschen (H_2S) beladenen Sulfidteilchen gelangen infolge des durch die Gasblasen bedingten Auftriebes durch die vorgenannten Durchtrittschlitze in das Innere des mittleren Trichters, steigen dort an die Oberfläche, wo die Gasblasen zerplatzen; die Erzteilchen verlieren hierdurch ihren Auftrieb u. sinken in den Fufs des mittleren Trichters herab, von wo sie, wie oben erläutert, durch k. Scheideflüssigkeit fortgeschwemmt werden. Das vom Erz auf diese Weise geschiedene taube Gestein sinkt im Ringraum zwischen beiden Trichtern schliefslich bis zum Trichterfufse herab u. wird dort in gleicher Weise wie die abgetrennten Erzteile fortgeschwemmt.

Kl. 8c. Nr. 165557 vom 24/12. 1904. [18/11. 1905].

André Samuel, Lyon-Monplaisir (Frankreich), *Verfahren zur Erzielung von Glanzmustern auf Geweben durch Bedrucken derselben mit farblosen und gefärbten*

Nitrozelluloselösungen. Um bei Bedrucken von Geweben mit farblosen oder gefärbten Nitrozelluloselsgg. zwecks Erzielung von *Glansmustern* deren Glanz zu erhöhen, werden die Gewebe vor dem Bedrucken gründlich mit W. angefeuchtet, bezw. durchtränkt. Infolge dessen kann die aufgedruckte Nitrozelluloselösung nicht in das Gewebe eindringen und erzeugt nur auf deren Oberfläche ein äufserst dünnes Häutchen von hohem Glanz. Durch Zusatz geeigneter Farbstoffe zur Nitrozelluloselsg. kann man ein- oder auch mehrfarbige Muster hervorrufen.

Kl. 8m. Nr. 165218 vom 9/6. 1903. [17/11. 1905].

J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, *Verfahren zur Herstellung eines gemischten, einfarbig (uni) färbbaren Gewebes aus Baumwolle und Kunstseide.* Um ein Uni-Färben von aus Baumwolle u. Kunstseide bestehenden Geweben im Stücke zu erzielen, wird vor dem Verweben die *Baumwolle* so weit *mercerisiert* und einschrumpfen gelassen, bis sie beim Färben die gleiche Färbung annimmt, wie die mit ihr zu verwebende Kunstseide, so dafs das daraus hergestellte Gewebe im Stück unigefärbt werden kann.

Kl. 8m. Nr. 165429 vom 30/10. 1904. [18/11. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Reduktion von Indigofarbstoffen.* Den teuren Zinkstaub bei der Reduktion des Indigos, seiner Homologen und Substitutionsprodd. zu den entsprechenden Leukoverbb. in Ggw. von verd. Alkalilaugen durch *Eisenpulver* zu ersetzen, ist bisher nicht gelungen. Die Reduktion gelingt nun, wenn man stärkere Laugen, etwa von 10° Bé. oder zweckmäfsig solche höherer Konzentration bei etwa 50—75° verwendet.

Kl. 8n. Nr. 165219 vom 17/6. 1904. [17/11. 1905].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Buntätsdrucken auf gefärbten Textilfasern.* Bei der Erzeugung von Buntätsdrucken auf gefärbten Textilfasern (Wolle, Baumwolle, Seide oder gemischten Geweben) mittels *Einwirkungsprodd. von Formaldehyd auf Hydrosulfit* Tannin und einem basischen Farbstoff hergestellten Ätzfarben ergeben sich infolge mangelhafter Fixierung der zur Illumination verwendbaren Farbstoffe grofse Schwierigkeiten. Diese werden nun vermieden, wenn man den so hergestellten Ätzfarben *aromatische Aminoverbb.*, z. B. Anilin, m-Chloranilin, Dimethylanilin, o-Toluidin, m-Xylidin, Naphtylamin, Diphenylamin etc. zusetzt. In manchen Fällen ist es dabei vorteilhaft, die Aminoverbb. erst durch ein geeignetes Mittel, z. B. A., in Lsg. zu bringen; dieser Zusatz einer Aminoverb. verbindet die Abscheidung des Farbstoffs in der Druckfarbe, so dafs die Nuancen voller und gleichmäfsig ausfallen. Auch werden die Ätzfarben dadurch wesentlich haltbarer.

Kl. 12h. Nr. 164720 vom 23/4. 1903. [17/11. 1905].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Verminderung der sekundären Reaktionen bei elektrolytischen Prozessen.* Zur Verminderung der sekundären Rkk. bei solchen elektrolytischen Prozessen, bei denen ein gasförmiges Anodenprod. auftritt, und bei welchen der frische Elektrolyt zunächst in einen der Anode benachbarten, der elektrolytischen Wrkg. fast vollständig entzogenen Raum einströmt, wird nun dem frischen Elektrolyten der Eintritt aus ersterem in den der Stromwrkg. unterworfenen Raum nur durch enge Öffnungen oder Schlitze eines nicht leitenden, flüssigkeitsundurchlässigen Körpers gestattet, in welche auch die Anoden derart hineinragen, dafs sie fortwährend von ziemlich rasch gegen die Kathode hin strömendem Elektrolyten umhüllt sind, welcher die

zur Anode wandernden Kathodenprodd. von den Anoden zurückdrängt. Auf diese Weise werden Rkk. zwischen Anoden- u. Kathodenprodd. möglichst vermieden.

Kl. 12k. Nr. 165308 vom 25/3. 1904. [16/11. 1905].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Sättigungskasten für die Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium.* Die aus dem Ammoniakwasserabtreibeapp. mit Hilfe einer Tauchglocke in die Säurefüllung des Hauptsättigungskastens eingeleiteten Gase werden bekanntlich vor ihrem Austritt ins Freie in ein in den oberen Teil der Glocke eingebautes, mit Schwefelsäure gefülltes Gefäfs übergeleitet, in welchem die restlichen Ammoniakmengen gebunden werden. Bei dem vorliegenden App. dieser Art ist nun die Einrichtung getroffen, dafs der Innenraum der Tauchglocke gegen das darin eingebaute Gefäfs durch einen heb- und senkbaren Zackenteller od. dgl. abgeschlossen wird, welcher für gewöhnlich in die Füllung des eingebauten Sättigungsgefäfses, einen Flüssigkeitsverschlufs bildend, eintaucht, jedoch, um das Einfüllen frischer S. zu erleichtern, so weit angehoben werden kann, dafs seine Tauchung vollständig aufgehoben wird. Dabei wird der heb- u. senkbare Zackenteller, welcher das eingebaute Sättigungsgefäfs gegen die Tauchglocke abschliefst, zweckmäfsig mit dem heb- u. senkbar angeordneten Gaszuführungsrohr verbunden, doch mufs in diesem Falle die Anordnung so getroffen sein, dafs das Gaszuführungsrohr auch bei Aufhebung der Tauchung des Zackentellers seine Tauchung in der Säurefüllung des Hauptsättigungskastens stets beibehält. Soll nun der Hauptsättigungkasten mit frischer S. beschickt werden, so wird der Zackenteller mit dem Gaszuführungsrohr so weit angehoben, dafs er nicht mehr in die Füllung des Sättigungsgefäfses eintaucht. Alsdann kann durch ein im Deckel des Kastens angebrachtes Trichterrohr frische S. eingeführt werden, welche über den inneren Rand des eingebauten Sättigungsgefäfses unmittelbar in die Glocke, bezw. den Hauptsättigungskasten übertritt.

Kl. 12k. Nr. 165309 vom 5/6. 1904. [16/11. 1905].

Carl Francke, Bremen, *Destillationsapparat für Ammoniakwasser u. dgl.* Bei den bisherigen Destillationsapparaten für Ammoniakwasser wurde die Durchmischung des Gaswassers mit der zur Austreibung des Ammoniaks hinzugesetzten Kalkmilch mittels eines sogen. Dampfkreisels bewirkt, wobei aber meist nur eine Verteilung des Dampfes erzielt wird. Um nun auch ein gründliches Umrühren der im Zersetzungsgefäfs befindlichen Fll. u. eine innigere Vermischung von W., Kalkmilch u. Dampf zu bewirken, wird der zum Austreiben des Ammoniaks dienende Dampf derart zugeleitet, dafs er auf turbinenartig ausgebildete Flügel eines in seiner ganzen Höhe mit Rührflügeln versehenen, drehbar gelagerten Körpers stöfst. An Stelle eines solchen Rührwerks kann die Glocke des Zersetzungsgefäfses, aus welcher der Dampf aus der unteren Kolonne in dieses austritt, als Rührwerk ausgebildet sein, indem diese auf der Aufsenseite mit turbinenartigen Flügeln ausgestattet ist, gegen welche der in das Zersetzungsgefäfs eingeleitete Frischdampf stöfst, so dafs die des weiteren mit Rührflügeln ausgestattete Glocke in Drehung versetzt wird. Diese Flügel erhalten zweckmäfsigerweise eine solche Form, dafs das im Zersetzungsgefäfs von unten nach oben strömende W. beim Anstofsen an die Flügel das Drehen der Glocke begünstigt.

Kl. 12l. Nr. 165487 vom 14/9. 1904. [16/11. 1905].

Justin Wunder, Nürnberg, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat leicht überführbaren Alkaliverbindungen neben Chlor.* Bei dem dem gleichen Zweck dienenden Verf. nach Pat. 120 687 (vgl. C. **1901**. I. 1185) wird infolge des Zusatzes von Sulfaten zum elektrolytischen Kieselsäure-

alkalichloridschmelzbade an der Anode eine Mischung von Chlor u. schwefliger S. erhalten, aus der für die Darst. von Chlorkalk die letztere durch W. nach der Gleichung $Cl_2 + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$ entfernt werden muſs, wobei ein Teil des Chlors als Salzsäure für den Zweck der Chlorkalkdarst. verloren geht. Um dies zu vermeiden, wird nun eine sulfatfreie Mischung von *Kieselsäure* und *Alkalichlorid* bei der Schmelztemperatur des Alkalichlorids der Elektrolyse unterworfen. Das Alkalimetall wird dabei nicht an der Kathode frei, sondern geht sofort mit der Kieselsäure eine Verb. ein, die sich an der Kathode bildet und sich gegebenenfalls in W. unter Wasserstoffentw. rasch zu Silikat auflöst, während an der Anode Chlor ausgeschieden wird, so daſs die erforderliche Spannung niedriger ist als diejenige, welche zur Zers. des unvermischten Alkalichlorids in Alkalimetall und Chlor benötigt würde. Der bei der Zers. sich abspielende Vorgang läſst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$6NaCl + 3SiO_2 = \underset{\text{an der Kathode}}{Na_2Si} + 2Na_2SiO_3 + \underset{\text{an der Anode}}{6Cl}.$$

Aus der durch Einw. von W. aus dem Kathodenprod. erhaltenen Silikatlsg. wird entweder mittels Ätzkalks *Natronhydrat* oder mittels Kohlensäure *Soda* gewonnen.

Kl. 12m. Nr. 165488 vom 19/12. 1903. [14/11. 1905].

G. Van Oordt, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Überführung von Berylliumhydroxyd in einen nicht nur für Alkali, sondern auch für Säure schwerlöslichen, bezw. unlöslichen Zustand.* Wie Verss. ergeben haben, gelingt es, Berylliumhydroxyd in fester Form durch Trocknen oder ausreichend langes Erhitzen so zu verändern, daſs es seine Löslichkeit in verd. Alkali und dann weitergehend in SS. fast ganz einbüſst. Zur Beschleunigung des Vorganges wird die Mitwrkg. solcher Stoffe benutzt, welche das Hydroxyd entweder gar nicht oder nur in einem äuſserst kleinen Betrage zu lösen vermögen. In dieser Weise wirkt das Erhitzen in W., Dampf oder anderen indifferenten Stoffen (z. B. wss Lsgg. von Soda, Ammoniak) oder in so weit verd. wss. Lsgg. von Ätzalkalien, Pottasche oder dergl., daſs das Berylliumhydroxyd nicht oder nur zu einem winzigen Anteile gel. wird. Diese Überführung (Altern) kann vorteilhaft dazu benutzt werden, die Beryllerde von anderen Hydroxyden, besonders von den Hydroxyden der Tonerde und des Eisens, technisch zu trennen, indem das Gemenge des Berylliumhydroxyds und der anderen Hydroxyde in so weit verd. Lsgg. von Ätzalkalien erhitzt wird, daſs nur die Tonerde in Lsg. geht, während Eisenhydroxyd und etwaige andere Hydroxyde später durch S. entfernt werden. Eine analytisch quantitative Trennung der Beryllerde von der Tonerde kann nicht erreicht werden, da jede Altersstufe der Beryllerde noch eine wenn auch sehr kleine Löslichkeit in der verd. Natronlauge bewahrt. Es wird demgemäſs mit der Tonerde immer eine sehr geringe Menge Beryllerde weggenommen werden, die jedoch für die technische Verwertung des Verf. nicht in Betracht kommt.

Kl. 12q. Nr. 164665 vom 25/3. 1904. [17/11. 1905].

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vormals Joh. Rud. Geigy, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung einer Nitrodiazooxynaphtalinsulfosäure (Nitrodiazooxydnaphtalinsulfosäure).* Es wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daſs, im Gegensatz zu den bisher bekannten Diazokörpern, sich die *1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure*, welche aus der 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure nach dem Verf. des französischen Patents 349989 entsteht, sich auf bekannte Weise leicht ohne Zers. nitrieren läſst und einen gut kristallisierbaren, beständigen Nitrodiazokörper liefert,

aus dem durch Kuppeln mit gewissen Azofarbstoffkomponenten unmittelbar sehr wertvolle, nachchromierbare Farbstoffe erhalten werden können. Dafs die Nitrierung dieses Diazokörpers ausführbar ist, beruht offenbar auf dem Charakter der neuen Diazoverbb., die entgegen allem Erwarten und allen Analogien in isoliertem, trockenem Zustand sehr wenig zersetzlich sind, bei Temperaturen von 80—100° getrocknet werden können und auch in trockenem Zustand nicht explosibel sind. Der Grund für dieses ausnahmsweise Verhalten der Diazokörper dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dafs sie eine anhydridartige Zus. besitzen, wie sie BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 683) für die unsulfurierten Diazonaphtole (Diazooxyde) annimmt. Der neue *Nitrodiazokörper* ist in W. löslicher (sll. mit gelber Farbe) als *das nicht* nitrierte Prod. Aus der wss. Lsg. wird er durch Zusatz von verd. Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure in schönen, schwach gelb gefärbten Kristallen erhalten. In getrocknetem Zustand ist er auch etwas zersetzlich, verpufft aber, kaum in die Flamme gebracht.

Kl. 18a. Nr. 165495 vom 6/10. 1904. [13/11. 1905].

Hugo Solbiaky, Witten a. d. Ruhr, *Verfahren, eisenhaltige Stoffe, wie z. B. Kiesabbrände, die Schwefel, Zink, Blei etc. führen, durch Verschmelzen für sich oder in Mischung untereinander für die Verhüttung auf Eisen geeignet zu machen.* Um die Abscheidung des Zinks und auch des Bleies, welche Metalle sich neben dem Schwefel, der in Form schwefliger S. entweicht, verflüchtigen, zu beschleunigen, wird dem schmelzfl. Bade nach der Entfernung der Hauptmenge des Schwefels und beim Nachlassen der Entweichung von Zinkdämpfen *Pyrit*, am zweckmäfsigsten zinkfreier, zugesetzt. Sogleich erfolgt wieder eine kräftige Entweichung von Zinkdämpfen aus der M., wobei auch der Schwefel des Pyrits als schweflige S. aus dem Bade, welches man beim Nachsetzen des Pyrits zweckmäfsig vorher etwas abkühlen läfst, entweicht.

Kl. 22a. Nr. 165327 vom 3/12. 1904. [15/11. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Chinolinreihe.* Citronengelbe bis rotbraune *Azofarbstoffe der Chinolinreihe*, welche in hervorragender Weise zur Herst. von *Farblacken* geeignet sind, werden nun erhalten, wenn man Diazo-, bezw. Diazoazoverbb. der Benzol- oder Naphtalinreihe, bezw. Sulfo- und Carbonsäuren derselben mit *1,3-Dioxychinolin* (Pat. 117 167, vgl. C. **1901**. I. 236) kombiniert. Sie liefern, sofern Amine benutzt werden, welche keine Sulfo- oder Carboxylgruppe enthalten, vollständig wasserunlösliche, säureechte u. nicht flüchtige — daher nicht sublimierende — Pigmente, welche sich bei lebhafter, leuchtender Nuance und grofser Ausgiebigkeit durch hervorragende Lichtbeständigkeit auszeichnen. Die Azokombinationen, welche man bei Benutzung von Sulfo- oder Carbonsäuren von Aminen der Benzol- oder Naphtalinreihe erhält, geben nach den bekannten Verff. der Lackbereitung in W. swl. oder absol. unl. Farblacke, welche im übrigen die gleichen guten Eigenschaften wie die vorerwähnten Lacke zeigen. Ein Gleiches gilt, wenn man als Amine Aminoazoverbb. oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren benutzt, und zwar stellen die so erhaltenen Farbstoffe neben den vom Naphtylamin oder dessen Sulfosäuren u. dgl. sich ableitenden Kombinationen die rot-, bezw. blaustichigsten Glieder der Reihe dar, während mit den Aminosulfosäuren des Benzols die grünstichigsten Gelb erhalten werden.

Kl. 22a. Nr. 165502 vom 30/11. 1904. [17/11. 1905].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle.* Farbstoffe, welche Wolle aus saurem

Bade in schönen, klaren, reingelben bis rotgelben Tönen von lebhaftem Überschein und guter Säureechtheit anfärben, werden erhalten, wenn man die *2,6-Diamino-1-chlorbenzol-4-sulfosäure* mit den Diazoverbb. der Benzol- und Naphtalinreihe kombiniert. Die Ausnutzung der Farbbäder ist hierbei eine vollständige. Die Farbstoffe zeichnen sich ferner durch ein hervorragendes Egalisierungsvermögen aus. Es haben sich bisher unter anderen die Kombinationen aus Sulfanilsäure, Metanilsäure, m-Nitranilin u. Naphtionsäure als besonders wertvoll erwiesen.

Kl. 22a. Nr. 165575 vom 12/2. 1905. [15/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Gewinnung einer festen Bisulfitverbindung des Farbstoffes der Patentschrift 147 880.* Eine feste Bisulfitverb. des aus 1 Mol. o,o-Tetrazophenol-p-sulfosäure und 2 Mol. β-Naphtol zu gewinnenden, wl. Farbstoffs der Patentschrift 147 880 (vgl. C. **1904**. I. 135) läfst sich erhalten, wenn man der Auflsg. des Farbstoffs in einer Lsg. von Natriumbisulfit so viel Mineralsäure zusetzt, dafs die Lsg. eben sauer reagiert, und hierauf zur Trockne eindampft. Ohne diesen Zusatz läfst sich die Verb. aus der Lsg. weder durch Aussalzen, noch durch Zurtrocknedampfen gewinnen.

Kl. 22d. Nr. 165007 vom 19/4. 1904. [14/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 152373 vom 12/6. 1903; vgl. C. **1905**. I. 484.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines roten Schwefelfarbstoffs.* Ein die Baumwolle in erheblich gelbstichigeren Nuancen als der des Hauptpatents färbender roter Schwefelfarbstoff wird nun durch Anwendung desjenigen *Oxyphenylrosindulins*, welches man unter Ersatz des p-Aminophenols durch das p-Amino-o-kresol nach dem Verf. des Pat. 163 239, Zusatz zum Patent 158 077 (vgl. C. **1905**. II. 999) gewinnt, erhalten. Das Verf. ist genau das des Hauptpatents.

Kl. 22h. Nr. 165141 vom 26/2. 1904. [14/11. 1905].

(Für dieses Pat. ist die Priorität aus der österr. Anm. vom 13/3. 1903 anerkannt.)

Friedrich Goldscheider, Wien, *Mattlack.* Dieser neue Mattlack besteht aus einer Mischung von *Stärke* mit einem Lack, u. zwar wird käufliche Stärke pulverisiert und weingeisthaltigem Lack in k. Zustande beigemischt, und zwar empfiehlt sich ein Zusatz von 30—40 (Vol.-) % Stärke. Durch diesen Mattlack gewinnt die Oberfläche des bestrichenen Gegenstandes, ebenso die Oberfläche eines vorher mit glänzendem Lack bestrichenen Gegenstandes ohne jeden mechanischen Eingriff ein mattes, selbst steinähnliches Aussehen, so dafs sich derselbe für mehrfarbige plastische Kunstgegenstände besonders eignet, um so mehr, als die Lackschicht durchscheinend oder durchsichtig ist.

Kl. 22i. Nr. 165235 vom 11/10. 1903. [14/11. 1905].

Eugen Bergmann, Ohlau (Schles.) u. **Theodor Berliner**, Berlin, *Verfahren zur Entfernung von Fettextraktionsmitteln aus leimgebenden Materialien.* Bisher wurde das Fettextraktionsmittel (z. B. Bzn.) aus leimgebenden Materialien (Knochen) nach erfolgter Extraktion des Fettes dadurch entfernt, dafs die Knochen mit direktem Dampf behandelt wurden, wobei das Fettlösungsmittel ebenfalls in Dampfform ausgetrieben wurde. Die Anwendung des Dampfes hat den Nachteil, dafs sie ohne höhere Temperaturen unmöglich ist. Die Hitze, welche aber durch den Dampf dem extrahierten Material zugeführt wird, ist in vielen Fällen nicht nur für das extrahierte Material nachteilig, sondern bei Bzn. sogar gefährlich, abgesehen von den Kosten, welche der Wärmeaufwand zur Folge hat. Zur Vermeidung dieser Übelstände soll nun zur Entfernung des Extraktionsmittels *kaltes Wasser* angewendet

werden, welches nach der Extraktion der leimgebenden Materialien einfach in den Behälter eingelassen wird und sowohl das Extraktionsmittel, als auch vorhandenes Blut entfernt, so dafs aus den Rückständen ein farbloser Leim gewonnen werden kann.

Kl. 23d. Nr. 164154 vom 15/4. 1904. [2/11. 1905].

Carl Dreymann, Turin (Ital.), *Verfahren zur Reinigung von Fettsäuren.* Die aus minderwertigen Fetten hergestellten Fettsäuren sind durch organische Bestandteile dunkel gefärbt, welche sich durch einfache Dest. der Fettsäuren nicht entfernen lassen. Dies soll nun dadurch erreicht werden, dafs die *Fettsäuren* zunächst in ihre Alkylester übergeführt, diese der Dest. im Wasserdampfstrom unterworfen und dann im Autoklaven in Fettsäure u. A. gespalten werden. Ganz besonders ist dies Reinigungsverf. anwendbar auf die durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Oleïn gewonnenen festen Fettsäuren.

Kl. 24e. Nr. 164358 vom 13/9. 1903. [31/10. 1905].

Adolph Sauer, Arbon (Schweiz), *Verfahren und Gaserzeuger zur Herstellung von Kraftgas.* Das neue Verf. bezweckt, mittels Sauggasanlagen ein Gas von stets gleichmäfsiger Zus. zu erzielen, was dadurch erreicht wird, dafs einerseits der Wasserzufluſs zu dem Dampferzeuger von der Temperatur der abziehenden Gase abhängig gemacht wird, während andererseits die abziehenden Gase den Gaserzeugerschacht gegen die Aufsenluft isolieren. Dies geschieht dadurch, dafs dieselben einen den Schacht umgebenden Ringraum durchströmen und die in einem zweiten Ringraum zuströmende Verbrennungsluft vorwärmen.

Kl. 26d. Nr. 163657 vom 11/2. 1904. [4/11. 1905].

(Für dieses Pat. ist die Priorität aus der britischen Anm. vom 12/6. 1903 anerkannt.)

Frederik Hiorth, Christiania, *Verfahren zur Regenerierung von Gasreinigungsmasse durch Trocknung und Oxydation.* Um die Trocknung und Oxydation der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse zwecks deren Regeneration zu beschleunigen, wird die M. mittels eines mit abnehmbaren Körben oder Gestellen versehenen Becherwerks durch einen von event. erhitzter Luft oder einem anderen oxydierenden Gase durchströmten Turm befördert.

Kl. 28a. Nr. 164243 vom 21/6. 1901. [6/11. 1905].

Emile Maertens, Providence (V. St. A.), *Chromgerbverfahren.* Das Chromgerbverf., und zwar sowohl das Zweibad-, als auch das Einbadverfahren gestalten sich nun wesentlich günstiger und liefern auch bessere Prodd., wenn die Häute während oder nach der Gerbung der Einw. von *Alkalinitriten* in Lsg. ausgesetzt werden.

Kl. 29b. Nr. 163661 vom 2/3. 1904. [6/11. 1905].

Société française de la viscose, Paris, *Verfahren zum Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes.* Luft- u. Schwefelkohlenstoffgasblasen führen leicht zum Abreifsen des Fadens beim Austritt der Viskose aus der Spinndüse; zur unbedingt erforderlichen Entfernung der *Luft* u. des *Schwefelkohlenstoffs* aus der *Viskose* wird nun letztere unter gleichzeitiger Einw. des Vakuums in dünner Schicht über einen innerhalb eines zweckmäfsig konisch ausgebildeten Behälters sich drehenden Kegel flieſsen gelassen und dabei der knetenden Einw. von Spateln ausgesetzt.

Kl. 30h. Nr. 164762 vom 4/3. 1904. [6/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur*

Abscheidung genuiner Proteïne aus ihren Lösungen und zur Trennung genuiner Proteïne von Salzen, Extraktivstoffen, Albumosen und Peptonen. Um die Proteïne ohne Änderung ihrer molekularen Zus. u. ihrer physiologischen Eigenschaften aus ihren Lsgg. abzuscheiden, was durch die bekannten Methoden der Abscheidung durch Koagulation oder durch Vermischen mit grofsen Mengen A. nicht immer verhütet werden kann, werden nun die proteïnhaltigen Lsgg. mit so geringen Mengen A. versetzt, dafs hierdurch weder eine Ausfällung, noch eine Trübung in den zu fällenden Fll. auftritt. Die eigentliche Abscheidung der Proteïne geschieht dann dadurch, dafs man die B. der alkoh. Fl. ändert, indem eine an sich sauer reagierende Fl. alkal. gemacht, eine alkal. dagegen durch eine beliebige S. angesäuert wird. Ein geringer Überschufs von S. oder von Alkali scheidet dann die Proteïne in Gestalt voluminöser Ndd. ab.

Kl. 30i. Nr. 164793 vom 25/2. 1904. [2/11. 1905].

Leo Schachtel, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Desinfektionsflüssigkeiten.* Es hat sich ergeben, dafs die mit Alkalicarbonat hergestellten Lsg. von α- und β-*Naphtol* bessere Desinfektionsmittel sind, als die Lsgg. aus den Alkalisalzen dieser Phenole; es hat dies seinen Grund darin, dafs die Alkalicarbonatnaphtollsgg. die Phenole als solche u. nicht in Form ihrer Alkalisalze enthalten, da α- u. β-Naphtol nicht im Stande sind, Alkalicarbonate zu zerlegen, und andererseits die freien Phenole bessere Desinfektionsmittel sind als deren Alkalisalze, im übrigen aber in der Alkalicarbonatlsg. genügend l. sind. Die neuen Desinfektionsmittel können durch einfaches Mischen von Naphtol u. Soda erhalten werden u. sind in trocknem Zustande gut haltbar, während Gemische von Naphtol mit Ätzalkali sich rasch zersetzen. Ferner zeichnen sie sich vor Sublimat, Carbolsäure, Lysol, Kreolin durch ihre Ungiftigkeit und annähernde Geruchlosigkeit aus.

Kl. 38h. Nr. 164892 vom 23/8. 1904. [4/11. 1905].

Ralf Kornmann, Freiburg i/Br., *Verfahren zur künstlichen Erzeugung der beim natürlichen Altern entstehenden Färbung des Holzes.* Die natürliche Färbung alten Holzes soll nun dadurch auf *jungem Holze* hervorgerufen werden, dafs man dasselbe mit einer Mischung von *Wasserstoffsuperoxyd* und einer anorg. Säure, z. B. *Salzsäure*, behandelt.

Kl. 40a. Nr. 165243 vom 21/3. 1903. [14/11. 1905].

Jacob Callmann u. **Rudolf Bormann**, Berlin, *Verfahren zum Raffinieren von Zink und anderen Metallen durch Destillieren in ununterbrochenem Betriebe.* Die zur Entfernung von Blei u. Eisen übliche Dest. des Zinks geschieht nun im kontinuierlichen Verf. in der Weise, dafs das Metall aus einem Schmelzbehälter in dünner Schicht durch eine Leitung, event. noch eine Retorte hindurchgeführt wird und hierbei allmählich bis über den Kp. des Zinkes erhitzt wird, so dafs das Zink abdestilliert, während die bei dieser Erhitzung nicht flüchtigen Metalle in einen Sammelbehälter abfliefsen. — Um eine möglichst vollkommene Verteilung des zu dest. Zinkes in der Leitung und Retorte zu erreichen, werden letztere mit Stücken feuerfesten u. indifferenten Materials, z. B. Chamottestücken, ausgefüllt. Am besten verwendet man aber hierzu Kohlenstücke, da diese den in der Leitung vorhandenen Sauerstoff binden und Oxydationen des Zinkes verhindern, andererseits aber, wenn z. B. sauerstoffhaltige Zinkabfälle nach diesem Verf. gereinigt werden sollen, diesen und ebenso den oxydischen Fremdmetallen den Sauerstoff entziehen, so dafs man sowohl das Zink als auch die Fremdmetalle in reiner metallischer Form gewinnt.

Schlufs der Redaktion: den 18. Dezember 1905.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin S. W. 12, Koch-Strasse 8

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie“ vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenslehre Schlufssteinlegung

von

Ludwig Zeschko,

Verf. von „Neue chemische Theorie“.

I.

35 Seiten in -8. Preis 1 Mark.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

BERLIN SW. 19, Leipzigerstr. 56.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 S. gross-8., mit 1 lithographischen Tafel.

4 Mark.

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H.

Leipzig

Schlossgasse 7, Neumarkt 40. — Fernspr. No. 937, Telegramm-Adr.: Buchfock Leipzig.

Spezialbuchhandlung für Chemie.

Wir offerieren gegen monatliche Teilzahlungen ohne Preiserhöhung bei portofreier Zusendung:

Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. Komplett. Exemplar Band 1—37 mit Register zu Bd. 1—30. 1868—1904 . . . . . gebd. M. 680.—

Beilstein Organ. Chemie. 3. Aufl. 4 Bde. u. Ergänzungsbde. 1—3. Gebd. neu M. 290.80
Dasselbe antiquarisch . . . . . statt M. 290.80 für M. 225.—

Dammer Handb. d. anorg. Chemie. 5 Bde. u. 1 Ergänzungsbd. Gebd. neu M. 137.50
Dasselbe antiquarisch . . . . . statt M. 137.50 für M. 105.—

Dammer Handb. d. Chem. Technologie. 5 Bde. 1895—1898. Gebd. neu M. 112.50
Dasselbe antiquarisch . . . . . statt M. 112.50 für M. 85.—

Muspratt Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—8 geb. (soweit bis jetzt erschienen) neu M. 332.80
Dasselbe antiquarisch . . . . . statt M. 332.80 für M. 250.—

Richter Lexikon der Kohlenstoff-Verbind. 2. Auflage Mit 2 Supplement-Bänden. Gebd. . . . . neu M. 111.—
Dasselbe antiquarisch . . . . . statt M. 111.— für M. 85.—

Centralblatt, Chemisches. 1835—1904. . . . gebunden für M. 1500.—

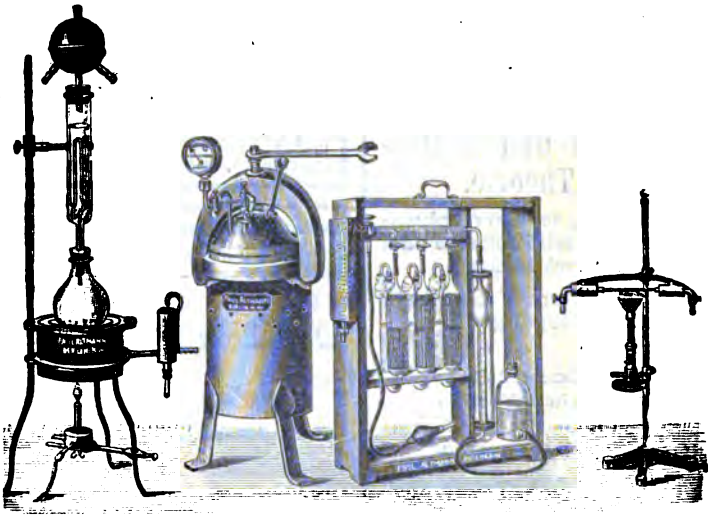
☞ **Zu gleichen Bedingungen liefern wir auch alle anderen chemischen Lehr- und Handbücher neu oder antiquarisch, letztere billigst berechnet. Ausführliche Kataloge gratis und portofrei!**

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Ein **Fachmann,**

der die **Cocusfetten-Erzeugung** gründlich versteht und mehrjähr. Praxis nachweisen kann, wird **gesucht.** Anträge sub: **„Fachmann 10675“** an **Josef Schwarz, Annoncen-Expedition, Budapest, Andrássy-ut. 9.**

Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Hohes Einkommen

kann sich kapitalkräftiger

Chemiker

sichern, durch Übernahme einer für die **ganze Schweiz** gesetzlich geschützten lukrativ. **Milch-Champagner-Fabrikation.** Nähere Auskunft erteilt bereitwilligst **Johann Bernegger, Geschäftsbureau Rorschach (Schweiz). (O. 213 G.)**

Qualitäts-Hartguss, Säurebeständig. Guss

35jährige Erfahrung.

Mahlmaschinen

aller Art

für Erze, Kiese, Düngestoffe, Zelluloid, Getreide etc.

Fabrik- Marke.

Apparate:

Autoklaven, Retorten und Schalen.

Eindampfpfannen, Nutschen etc.

Hydraulische Pressen. Pumpen und Akkumulatoren.

Hartgusswerk u. Maschinenfabrik A.-G. Dresden-Löbtau.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 2.
S. 113—168.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1.
10. Januar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Steglitz. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in New York. — Dr. F. Hönigsberger in Erkner b/Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Hofrat Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Charlottenburg. — Dr. C. Neuberg in Berlin. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. W. A. Roth in Berlin. — Dr. Roth in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. R. Woy in Breslau. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Rebenstorff (H.), Farbenskala für Fernablesung 113. — Stopfenpipette 113.

Kiesewetter (W.), Quecksilberfilter mit Kompression 113.

Prytz (K.), Poröse Körper als Durchwege für Gase. Poröser Kontakt 113.

Grimsehl (E.), App. u. Versuchsanordnungen für die Polarisation des Lichtes 113.

Biedermann (P.), Widerstandsänderungen in elektr. Lampen 114.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Benedicks (C.), Anwendung der Van der Waalsschen Gleichung f. d. fest. Zustand 114.

Drucker (K.), Mol.-Gew. des Lösungsmittels in binären Gemischen 115.

Sehmauss (A.), Abscheidung eines Kolloids im elektr. Strome 115.

Löwe (F.), Methoden der Refraktometrie 115.

Negreanu (D.), Veränderlichkeit d. Schmelztempp. mit dem Druck; Beziehungen zwischen den absoluten Schmelztempp. u. den Drucken 116.

Giffin (J. A.), Abhängigkeit d. Kp. v. Druck 116.

Ullrich (R.), Demonstration des Faradayschen Gesetzes 116.

Anorganische Chemie.

Luther (R.) und Stuer, Ozon 117.

Treadwell (F. P.) u. Christie (W. A. K.), D. des Chlorgases 117.

Matthies (W.), Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod 118.

Van Wyk (H. J.), System: Überchlorsäure u. W. 118.

Hulett (G. A.), Darst. v. Stickstoff aus Luft 120.

Angeli (A.) u. Angelico (F.), Rk. d. Dioxyammoniaks 121.

Doughty (H. W.), Darst. v. P-Dijodid 122.

Jordis (E.), Erscheinungen bei der Darst. u. Reinigung von Kieselsäuregel 122.

Bauer (O.), Bariumoxyd u. seine Hydrate 122.

Brill (O.), At.-Gew.-Best. v. selt. Erden 123.

Vigouroux (E.), Einw. v. $SiCl_4$ auf Fe 123.

Haber (F.), Nachw. u. Fällung d. Ferrolonen in der wss. Lsg. d. Ferrocyankaliums 124.

Battelli (F.) u. Stern (L.), Oxydation der organ. Substanzen durch Eisensulfat in Ggw. von Organauszügen 124.
Wedekind (E.), Magnet. Verbb. aus unmagnetischen Elementen 124.
Voerman (G. L.), Löslichkeit von Kaliumpermanganat in W. 124.
Copaux (H.), Kobalt u. Nickel 125.
Moissan (H.), Dest. des Kupfers 125.
Gutbier (A.), Birkenbach (L.), Janssen (R. L.) u. Mehler (H.), At.-Gew. d. Wismuts 126.
Jameson (P. E.), Fällung v. metall. Gold 126.
Delépine (M.), Zers. des $(NH_4)_2SO_4$ durch H_2SO_4 in der Hitze in Ggw. v. Pt 126.
Wöhler (L.), Oxydation d. Palladiums 126.
Novak (F.) u. Meyer (O.), Kadmiumlegierungen des bleihaltigen Zinks 127.
Tammann (G.) u. Siede (E.), Al-Sb-Legierungen 128.
Lebeau (P.), Techn. Cuprosilicium 129.

Organische Chemie.

Mecklenburg (W.), Sabatiersche Rkk. 129.
Moureu (Ch.), Molekulare Refraktion und Dispersion der Acetylenverbb. 129.
Freundler (P.) u. Damond (E.), Darst. d. racem. Amylalkohols 130.
Oechsner de Coninck, Bildungsweise mehrwertig. Alkohole 130.
Noyes (W. A.) u. Doughty (H. W.), Derivv. der Trimethylparakonsäure u. der Kampforonsäure 130.
Zincke (Th.) u. Grüters (M.), Einw. v. Brom auf p-Diphenoldimethylmethan: Pseudobromide u. Chinone d. p-Isopropylphenols 132.
Zincke (Th.) u. Böttcher (K.), Tetrabrom-p-kresolpseudobromid 133.
Bechhold (H.), Eigenartig. Verhalten von Hexabromdiresorcin in alkal. Lsg. 135.
Thiel (A.), Schumacher (A.) u. Roemer (H.), Saure Funktion des aromat. Hydroxyls 135.
Minunni (G.) u. Ciusa (R.), NH_2OH-Derivv. der Ketone RCH:CHCOCH:CHR 136.
Sławiński (K.), Struktur d. bei Einw. von unterchlorig. Säure auf Kampfen erhaltenen Prodd. 136.
Haller (A.) u. Padova, Benzylidenderivv. des Anthrons oder Anthranols 138.
Brissemoret u. Combes (R.), Juglon 138.
Minunni (G.), Vassallo, Ciusa u. Lazzarini, Synthese d. Derivv. d. Pyrazols 139.
Manchot (W.) u. Noll (R.), Derivv. des Triazols 140.
Schmidt (E.), Skopolamin u. Skopolin 141.
Steudel (H.), Thymusnukleïnsäuren 142.

Physiologische Chemie.

Berthelot, Die in Geweben lebender Pflanzen enthalt. unl. Alkaliverbb. 142.
Requier (P.), Ggw. von Saccharose in der Scammoniawurzel 143.
Baudran (G.), Chem. Oxydasen, die in Ggw. von Wasserstoffsuperoxyd wirksam sind 143.
Green (J. R.) u. Jackson (H.), Keimung der Ricinussamen 144.
Treboux (O.), Keimung der Moossporen in ihrer Beziehung zum Lichte 144.
Hunger (F. W. T.), Ätiologie der Mosaikkrankheit des Tabaks 144.
Fischer (H.), Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln als physiolog. Prinzip 145.
Lefèvre (J.), Anwachsen d. Trockengewichts der grünen Pflanzen, die bei Licht, in Abwesenheit v. Kohlensäure, in einem künstl., Amide enth. Nährboden gezogen werden 145.
Koernicke (M.), Wrkg. v. Röntgen- u. Radiumstrahlen auf pflanzl. Gewebe u. Zellen 145.
Hammar (J. A.), Ist die Thymusdrüse beim Frosch ein lebenswichtiges Organ? 145.
Loisel (G.), Giftigkeit der Samenflüssigkeit u. Giftigkeit d. Prodd. d. Genitaldrüsen 145.
Paulesco (N. C.), Milz u. Gallensekretion 146.
Delezenne (C.), Rolle der Salze bei Aktivierung d. Pankreassaftes. Spezifität d. Ca 146.
Sawjalow (W.), Identität v. Pepsin u. Chymosin 146.
Sachs (F.), Nuklease 146.
Pizon (A.), Ovulase in Spermatozoen 147.
Malfitano (G.), Einfluſs der Salze, die innig mit den Eiweiſskörpern u. den diastatisch. Stoffen verbunden sind, bei Proteolyse 147.
Hugounenq (L.) u. Morel (A.), B. d. Hämoglobins beim Embryo 147.
v. Rhorer (L.), Köppesche Theorie d. Salzsäureabsonderung 148.
Guillemard (H.) und Moog (R.), Einfluſs groſser Höhen auf Stoffwechsel 148.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Huber (H.), Verss. mit photodynam., sensibilisierend. Farbstoffen. Wrkg. d. Tageslicht. auf Lebensfähigkeit u. Virulenz v. Bakterien, auf Toxine u. Antitoxine u. auf Labferment 148.
v. Tappeiner (H.), Bakterizide Wrkg. des Lichtes auf gefärbte Nährböden 149.
Huntemüller (O.), Vernichtung der Bakterien in W. durch Protozoen 150.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Houston (A. C.), Infektion v. Schaltieren u. dem W. des Themse-Ästuariums 150.
Hilgermann (R.), H_2O_2 als Reinigungs- u. Desinfektionsmittel im Friseurgewerbe 150.
Rühle (H.), Nahrungsmittelchemie 150.
Reiss (F.), Unverträglichkeit des $CaCl_2$ mit Milch 150.
Kaufmann (J.), Scharfes Abrahmen d. Milch bei verschied. Tempp. 151.
Soltsien (P.), Verwertung alt. Butter 151.
Pollatschek (P.), Gelbfärben der Speisefette 151.
Van den Driessen Mareeuw (W. P. H.) Jodzahl von Maripavet 151.
Peters (F.), Verlust des Fischfleisches beim Dünsten 151.
Kutscher (F.), Liebigs Fleischextrakt 152.
Belser (J.), Verdorbene Gemüsekonserven 152.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 2. 10. Januar.

Apparate.

H. Rebenstorff, *Eine Farbenskale für Fernablesung.* Statt nur durch Zehner- und Fünferstriche das Ablesen einer Skala zu erleichtern, kann man etwa für je 10 Tle. einer Skala eine der Regenbogenfarben wählen und sie dann in der bekannten Ordnung blau, gelb, rot, weifs, grau aneinanderreihen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 346—47. November 1905. Dresden.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Stopfenpipette.* Zur Entnahme kleiner Flüssigkeitsmengen hält Vf. in manchen Fällen eine Pipette für bequem, die sich von den gewöhnlichen dadurch unterscheidet, dafs ein Glasstab durch ihren oberen engen Teil hindurch bis zur unteren Mündung des weiten Teiles geführt ist und diesen verschliefst. Oben am weiten Teil ist eine reichlich grofse Öffnung, durch die die Fl. eintritt, während sie aus der unteren Öffnung der Pipette erst ausfliefst, wenn man den Glasstab hebt. Die Pipette steht unter deutschem Musterschutz u. wird von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW., geliefert. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 352. Nov. 1905. Dresden. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

W. Kiesewetter, *Ein Quecksilberfilter mit Kompression.* Um auch den letzten Rest Hg noch filtrieren zu können, hat Vf. den App. von PFAUNDLER für die Filtration von Hg durch Einschaltung von Hähnen u. Anbringung eines seitlichen Rohransatzes an dem Fallrohr so umgearbeitet, dafs er mit einer Luftpumpe einen Druck auf das über dem Filter stehende Hg ausüben kann. Als Filter dienen Lederscheibchen, die mittels einer gekordelten Stahlmutter auf das untere plangeschliffene mit einem aufgekitteten Stahlgewinde versehene Ende des Fallrohres aufgepreſst werden können und leicht auswechselbar sind. Den App. liefert die Firma FERD. ERNECKE, Berlin-Tempelhof. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 350—51. November 1905. Berlin.) LEIMBACH.

K. Prytz, *Poröse Körper als Durchwege für Gase. Poröser Kontakt.* (Ann. der Physik [4] **18**. 617—27. — C. **1905**. II. 1569.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Grimsehl, *Neue Apparate und Versuchsanordnungen für die Polarisation des Lichtes.* Die Wellennatur des Lichtes folgt aus den Erscheinungen der Interferenz. Will man aber zum Verständnis der transversalen Natur der Lichtwellen gelangen, so mufs man auch die Polarisationserscheinungen in den Kreis der Betrachtungen ziehen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hat Vf. einige App. konstruiert u. teilt einige Verss. mit, die bei der Deutung der Polarisation im Unterricht der Oberklassen unserer Mittelschulen Verwertung finden sollen. Die App. und Modelle werden von A. KRÜSS, Hamburg, u. E. LEYBOLDS Nachf. Köln a/Rh., hergestellt und in den Handel gebracht. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 321—31. November 1905. Hamburg.) LEIMBACH.

P. Biedermann, *Demonstration der Widerstandsänderungen in den verschiedenen elektrischen Lampen.* Zum Nachweis der Abnahme des Leitungswiderstandes mit steigender Temperatur erhitzt Vf. die Kohlefaden-, die NERNST-, die Osmium- u. die Tantalglühlampe zuerst intensiv mittels eines 110voltigen Netzstromes, den er um sie herumlegt und verfolgt dann bei der Abkühlung der Lampe die Änderung des Galvanometerausschlages, den der durch die Lampe geschickte Strom gibt. Die Kurven des Widerstandes des Kohlefadens und des NERNSTschen Körpers als Funktion der Lampenspannung untereinander von gleichem Charakter, sind entgegengesetzt den ebenfalls untereinander gleichartigen Kurven des Osmiums und Tantals. Spannungsschwankungen empfindet am meisten der NERNSTsche Körper, weshalb ein besonderer Widerstand aus Eisen nötig ist, der die Stromstärke selbsttätig erniedrigt. Am nächsten aber doch mit erheblichem Abstand kommt an Empfindlichkeit die Kohlefadenlampe, am stärksten ist die Abminderung der Empfindlichkeit bei Osmium u. Tantal. Die Kurven für die Stromstärken als Funktion der Spannung lassen die analoge Erläuterung zu. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 334—37. November 1905. Dresden.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Carl Benedicks, *Über die Anwendung der Van der Waalsschen Gleichung für den festen Zustand.* TRAUBE beansprucht den Beweis geliefert zu haben, daſs die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung auch für den festen Zustand Geltung habe. Er schreibt die Gleichung unter Vernachlässigung des äuſseren Druckes:

$$\frac{a}{v^2}(v-b) = RT$$

und berechnet, indem er für 2 Temperaturen die Werte von v einsetzt, die als Konstante aufgefaſsten Werte a u. b. v war einmal At.-Mol. bei 0° und zweitens für eine zweite Temperatur mit Hilfe des kubischen Ausdehnungskoeffizienten 3β berechnet. Dann stellte sich heraus, daſs der Ausdruck $v \cdot 3\beta : v-b = 1 : T$ war. Hierin sah TRAUBE einen Beweis für die Gültigkeit der genannten Gleichung für den festen Zustand. Gegen diese Schluſsweise wendet sich der Vf. Er logarithmiert obige Gleichung und erhält nach Differentiation:

$$v \cdot 3\beta : v-b = 1 : T + 6\beta.$$

Da 6β im Vergleich mit $1 : T$ klein ist, so ist es eine mathematische Notwendigkeit, daſs der auf das Kovolumen $v \cdot 3\beta : v-b$ bezogene Ausdehnungskoeffizient ca. $= 1 : T$ ist, aber über deren wahre Gültigkeit sagt dieses Verhältnis nichts aus. In einer Tabelle des Originals sieht man, daſs TRAUBEs Zahlen mit den für $1 : T + 6\beta$ berechneten genügend übereinstimmen. In mehreren Fällen ist keine Übereinstimmung, wenn nämlich TRAUBE ohne ersichtlichen Grund die Rechnung für höhere Temperaturen ausgeführt hat. Die Gültigkeit der obigen Gleichung ist so lange nicht bewiesen, als $v-b$ nicht auf anderem Wege abgeleitet ist. Dies glaubt TRAUBE dadurch zu ermöglichen, daſs er annimmt, z. B. Fe löse so viel C, als in seinem Kovolumen Platz hat. Dann müſste aber nach dem Vf. Si ca. dieselbe Löslichkeit haben, während sie tatsächlich 20mal gröſser ist. Bemerkenswert erscheint allerdings die Parallelität zwischen innerem Druck und Härte. TRAUBE hatte ferner Proportionalität zwischen seinen inneren Druckwerten und denjenigen, die von RICHARDS auf anderem Wege berechnet wurden, gefunden. Vf. zeigte, daſs diese Zusammenstimmung notwendig ist wegen der Ähnlichkeit der benutzten Gleichungen. Aus diesen und anderen Tatsachen geht hervor, daſs ein Beweis für die Zulässigkeit der VAN DER WAALSschen Gleichung für den festen Zustand bisher nicht erbracht ist. Doch scheint dem Vf. die Gleichung:

$K = a : v^2 = B : v \cdot 3\beta$

bemerkenswert wegen der Parallelität zwischen Härtekurve u. Druckkurve. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 455—63. 20/11. [16/10.] 1905. Upsala. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

K. Drucker, *Das Molargewicht des Lösungsmittels in binären Gemischen.* In der VAN DER WAALSschen Theorie binärer Gemische ist die Konstante a dargestellt durch $a_x = a_1 x + a_2 (1-x)^2 + a_{12} x (1-x)$, wenn die Indizes 1 und 2 sich auf die reinen Komponenten beziehen, a_{12} eine neue Konstante und x der Molenbruch ist. Die Oberflächenspannung γ ist umgekehrt proportional zu a_x und die entsprechende Formel hat sich für die Systeme CCl_4—$CHCl_3$ und Bzl.—Ä. gut bestätigt. Abweichungen lassen sich auf Polymerisation zurückführen, da durch diese der Wert von x verändert wird. Wählt man geeignete Zahlenwerte von x, so erhält man hinreichend gute Konstanz von γ_{12}. Ist nun in einem solchen Gemisch das Molargewicht des gel. Stoffes aus osmotischen Verss. bekannt, so kann das des Lösungsmittels berechnet werden. Dies gelingt für Gemische von W. mit niederen Alkoholen oder Fettsäuren. Besitzen die letzteren das normale Molargewicht, so ist W. im Verhältnis 3 : 1 oder 4 : 1 polymerisiert anzunehmen. Dies stimmt mit dem RAMSAY-SHIELDSschen Koeffizienten gut überein. (Z. f. Elektrochemie **11**. 845. 24/11. [3/6.*] 1905. Leipzig. Vortr. Hauptversammlung der Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

August Schmauss, *Über den Vorgang der Abscheidung eines Kolloids im elektrischen Strome.* Um den Einfluß von Konvektionsströmen möglichst zu vermeiden, studiert Vf. die Elektrolyse von ganz dünnen Schichten kolloidaler Lsgg. (auf einer Glasplatte). Die Wanderungsgeschwindigkeit eines Kolloids ist infolge der Größe und der geringen Ladung der Teilchen relativ klein. In W. treten gegenüber anderen Lösungsmitteln Komplikationen auf, es existieren nicht drei Zonen, sondern fünf, von denen sich die zwei mittleren mit Ionengeschwindigkeit ausbreiten. Der Widerstand der Lsg. nimmt beim Stromdurchgang bis zu einem Minimum ab, um dann wieder anzusteigen, intermediäre B. von H^+- u. OH^--Ionen, die durch das Herantreten entgegengesetzt geladener Kolloidteilchen entladen werden, wobei die suspendierten Teilchen ausfallen. Da jedes W. Ionen enthält, sind die Suspensionen nur eine begrenzte Zeit beständig, sie „altern". Auf Grund dieser Anschauung (BILLITZER) lassen sich die beobachteten Erscheinungen erklären, auch die Abscheidung des Kolloids in konzentrischen Ringen, die also periodisch erfolgt. (Ann. der Physik [4] **18**. 628—33. 21/11. [9/10.] 1905. München. Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Löwe, *Methoden der Refraktometrie.* Mit Hilfe des *Eintauchrefraktometers* nach PULFRICH (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1168) kann man den Brechungsindex von Lsgg. bequemer u. ebenso genau feststellen wie ihre D. Nach den Messungen von WAGNER (Dissertation Jena 1903) gelingt es, bei reinen Lsgg. Konzentrationsunterschiede von 0,2—0,5‰ sicher nachzuweisen. Auch für Gemische zweier Lsgg. kann man mit Hilfe empirischer Kurven Gehaltsbestst. ausführen, indem man zunächst den Brechungsindex der einen Lsg. mißt u. dann seine Veränderung durch Zusatz des zweiten Stoffes bestimmt. Besonders geeignet ist das Verf. zur Eiweißbest. im Blutserum, sowie zur Best. des A.- und Extraktionsstoffgehaltes im Bier. Im letzteren Falle wird nämlich die D. durch Vermehrung des A. vermindert und des Extraktionsstoffes vermehrt. Ferner ist nach MC. CANDLESS (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 33; C. **1904**. II. 1074) eine rasche u. sichere Prüfung des Terpentinöls auf Verfälschung durch Petroleum möglich. (Z. f. Elektrochemie **11**. 829—31. 24/11. [3.6.*] 1905. Jena. Vortrag vor der Deutschen Bunsengesellscaft in Karlsruhe.) SACKUR.

D. Negreanu, *Veränderlichkeit der Schmelztemperaturen mit dem Druck; Beziehungen zwischen den absoluten Schmelztemperaturen und den Drucken.* Vf. gibt zunächst eine historische Darst. der früheren Arbeiten über die Abhängigkeit von F. und Druck. Ausgehend von JAMES THOMSON bespricht er die Verss. von Lord KELVIN, BUNSEN, HOPKINS, BATTELLI, DAMIER, DE VISSER u. DEMERLIAC. Aus den von diesen Autoren gegebenen Daten leitet er das folgende Gesetz ab: Das Verhältnis der absoluten Schmelztemperaturen eines festen Stoffes bei zwei verschiedenen Körpern ist konstant u. unabhängig von der Natur des Stoffes. Als Beweis wird u. a. folgende Tabelle gegeben:

Substanz	T_1 bei 1 Atm.	T_2 bei 100 Atm.	$\frac{T_1}{T_2}$
Benzol	278,41	281,004	1,009
Paratoluidin	313,111	314,357	1,004
Naphtalin	321,173	322,044	1,003
Bromäthyl	282,528	284,280	1,006.

Der Mittelwert von 1,006 ist unabhängig von der Natur des Stoffes! Ferner folgt hieraus, daſs man die Abhängigkeit des F. jedes Stoffes vom Druck berechnen kann, wenn man sie für einen einzigen kennt. Schlieſslich wird dieser empirisch gefundene Satz thermodynamisch mit Hilfe eines CARNOTschen Kreisprozesses bewiesen. In diesem Beweis steckt allerdings die (vom Vf. nicht ausgesprochene) Annahme, daſs die Schmelzwärmen aller Stoffe sich mit dem Druck gleichmäſsig verändern. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest **14**. 457—71. Sept.-Oktober 1905.) SACKUR.

J. A. Giffin, *Versuch über die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck.* In einem Kochkolben wird W. zum Sieden erhitzt, wobei der Dampf durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre entweichen kann. Eine weitere Glasflasche mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen eine Bohrung ein ganz kurzes Glasrohrstück geht, während durch die andere eine Glasröhre bis zum Boden des Gefäſses reicht, wird vollständig bis in die Röhren hinauf mit w. W. gefüllt u. dann auf der Seite der kurzen Röhre mit dem Dampfkolben verbunden. Der Dampf drückt auf das W. u. treibt es zum groſsen Teil durch die lange Röhre u. durch ein Schlauchstück aus dem Gefäſs in eine offene Vorlage. Unterbricht man jetzt das Sieden, so kocht das W. mehrere Minuten lang weiter und noch einmal, wenn man kaltes W. über den Kochkolben gieſst. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 353. Nov. 1905. School Science and Mathematics V. Nr. 1. Jan. 1905.) LEIMBACH.

Rudolf Ullrich, *Zur Demonstration des Faradayschen Gesetzes.* Vf. beschreibt einen im wesentlichen dem Zersetzungsapp. von L. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 850; C. **94**. I. 947) nachgebildeten *Apparat*, mit dem sich sowohl die Zers. von HCl, als auch von NH_3 und H_2O unter der Einw. des elektrischen Stromes leicht demonstrieren läſst. An Stelle der vertikalen Entwicklungsgefäſse wird eine horizontale, 1,5 cm weite, 6 cm lange Röhre verwendet, die durch eine Gipsplatte von ungefähr 2 mm Stärke in 2 Räume getrennt ist, in die bei der HCl- u. NH_3-Zers. Kohleelektroden, bei der H_2O-Zers. Elektroden aus Pt reichen. Die beiden Seiten der Entwicklungsröhre tragen je einen Aufsatz angeschmolzen, durch den das Gas entweicht, um mittels eines Dreiweghahnes, dessen eine Durchbohrung zum Füllen des App. dient, in die Sammelröhren geleitet zu werden, die 1 cm weit, 25 cm lang sind, für die Zers. von H_2O u. NH_3 an der Kathodenseite zu 2, bezw. 3 verbunden sind und durch Heben und Senken eines durch einen Schlauch mit ihnen in Verb. stehenden und die Sperrflüssigkeit enthaltenden Gefäſses das Gas unter immer gleichen Druck zu stellen erlauben. Nach LÜPKE, Grundzüge der Elektro-

chemie 1896. 2. Aufl. S. 9, verwendet man zur HCl-Zers. ein Gemisch von 10 ccm reiner HCl, D. 1,125 mit 50 ccm einer sehr konz. $CaCl_2$-Lauge, D. 1,36, zur NH_3-Zers. ein Gemisch gleicher Teile konz. NaCl-Lsg. und Ammoniak. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **18**. 344—46. Nov. 1905. Prag. Physik. Inst. d. deutschen technischen Hochschule.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

R. Luther, *Zur Kenntnis des Ozons* (gemeinsam mit **Stuer**). *Ozon* verhält sich bei chemischen Oxydationen gewöhnlich zweiwertig. Die Verss. des Vfs. mit INGLIS (Z. f. physik. Ch. **43**. 203; C. **1903**. I. 1067) hatten dagegen ergeben, daſs Ozon elektromotorisch einwertig in Lsg. geht. GRÄFENBERG hat dagegen eine Theorie aufgestellt, nach der O_3 elektromotorisch sechswertig wirkt (Z. f. anorg. Ch. **36**. 355; C. **1903**. II. 863). Zur Aufklärung dieser Frage wurde die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes geprüft, d. h. es wurden Verteilungsverss. mit Ozon zwischen der Gasphase und 0,1-n. H_2SO_4 angestellt. Die Gehaltsbest. der Lsg. erfolgte durch Oxydation einer Ferrosulfatlsg. u. Rücktitration mittels $KMnO_4$. Der spontane Zerfall des O_3 in 0,1-n. H_2SO_4 verläuft genügend langsam. Bei 0 u. 20° ergab sich die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes. Das Verhältnis $\frac{C\ Lsg.}{C\ Gas}$ beträgt bei 0° 0,44, bei 20° 0,23. Auch Iridiumelektroden geben, mit O_3 beladen, hinlänglich definierte Potentialwerte. An ihnen verhält sich jedoch das O_3 im Gegensatz zu den Pt-Elektroden nicht ein-, sondern zweiwertig. Die Verhältnisse scheinen hier ähnlich zu liegen wie nach HITTORF beim *Chrom*, d. h. O_3 verhält sich an Ir-Elektroden passiv, an Pt-Elektroden aktiv.

NERNST hat den Einwand erhoben, daſs die Deutung der Potentialwerte durch Diffusionsvorgänge in der Lsg. erschwert oder unmöglich gemacht werden könnte. Wenn ein Diffusionsvorgang an der Ir-Elektrode maſsgebend wäre, dann müſste das Oxydationspotential am Ir von der Rührung der Lsg. abhängig sein; dies ist aber nicht der Fall, dagegen ist das Potential am platinierten Pt von der Rührgeschwindigkeit stark abhängig. Es steht diese Erscheinung vielleicht im Zusammenhang mit den verschiedenen Formen der Zersetzungskurven an Pt und Ir, die von WESTHAVER gefunden wurden (Z. f. physik. Ch. **51**. 65; C. **1905**. I. 284). Eine Deutung dieser Verhältnisse scheint noch verfrüht zu sein. (Z. f. Elektrochemie **11**. 832—34. 24/11. [3/6.*] 1905. Leipzig. Vortrag vor der Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

F. P. Treadwell u. W. A. K. Christie, *Über die Dichte des Chlorgases*. Um aus einer Gewichtsmenge Cl das entsprechende Volumen berechnen zu können, muſs die D. bekannt sein. Da die kritische Temperatur nahe 140° liegt, so war anzunehmen, daſs die Ausdehnung des Cl_2 nicht streng den Gasgesetzen folgt. Es wäre dann am richtigsten, die D. der jeweiligen Versuchstemperatur zu wählen. Die Vff. bestimmten deswegen die DD. bei 10 u. 20°, weil hierfür noch keine Bestst. vorlagen. Das benutzte Gas wurde unter verschiedenen Vorsichtsmaſsregeln aus $K_2Cr_2O_7$ + HCl entwickelt; es enthielt eine geringe, die Verss.-Daten aber nicht beeinflussende Menge Luft. BUNSENs Methode diente zur D.-Best. Zwei Kugeln von gleichem Volumen, einseitig mit einfach durchbohrtem Hahn u. an der anderen Seite mit Patenthahn geschlossen bildeten die Apparatur. Das Volumen betrug 393,80 ccm. Beide Kugeln wurden, mit Luft gefüllt, gegeneinander gewogen, die Differenz notiert. Dann wurde die eine mit Luft, die andere mit Cl_2 gefüllt, wieder gegeneinander gewogen. Bei der Füllung befanden sich die Kugeln im Thermo-

staten. Nach der Wägung wurde das Cl_2 durch NaOH-Lauge absorbiert, das verbleibende Luftvolumen wurde mit Hilfe einer Bürette, welche ebenfalls $^1/_5$-n. NaOH enthielt, bei Atmosphärendruck gemessen und nach Reduktion auf die Versuchstemperatur in Rechnung gesetzt. Es wurde gefunden für Cl $D_{728}^{20,5}$. (bezogen auf Luft gleicher Temperatur) 2,4876 u. im Mittel von D_{730}^{20}. = 2,488 u. D_{725}^{10}. = 2,489.

Das Mol.-Volumen ist bei 20° = 22039,2, bei 10° = 22030,0, bei 0° = 22021,6. Bestimmt man in einer Gasprobe von $t°$ und B mm das Cl_2 durch Titration mit $^1/_{10}$-n. Lsg., so entspricht jeder ccm dieser Lsg., wenn der Vers. bei 20° ausgeführt wurde, 1,1019 ccm Cl bei 0° u. 760 mm, 1,1014 bei 10° u. 1,1010 bei 0°. Mit den früher benutzten Werten fielen die Resultate zu hoch aus. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 446—54. 20/11. [10/10.] 1905. Zürich. Anal.-chem. Lab. d. Polytechn.) MEUSSER.

W. Matthies, *Über die Glimmentladung in den Halogenen Chlor, Brom, Jod.* (Ann. der Physik [4] **18**. 473—94. — C. **1905**. II. 1771.) W. A. ROTH-Berlin.

H. J. Van Wyk, *Untersuchungen über das System: Überchlorsäure und Wasser.* Vf. berücksichtigt in der Einleitung hauptsächlich die physikalisch-chemischen Kenntnisse, welche über die Uberchlorsäure bisher vorlagen, und verweist auf seine Bestst. der Erstarrungspunkte von Mischungen der S. mit W. (Z. f. anorg. Ch. **32**. 115). Vorliegende Unters. soll weitere Aufklärungen über die dabei beobachteten Erscheinungen geben.

I. Wasserfreie Überchlorsäure. Bei der Darst. hielt sich Vf. an die Methoden VORLÄNDERs und VON SCHILLINGs und MICHAELs und CONNs. Vf. benutzte einen Destillationskolben von $^1/_2$ l mit eingeschliffenem Stopfen und ohne Luft zuführende Kapillare. Das stark verlängerte Seitenrohr geht durch einen Kocher und endet mit vertikaler Biegung in einen Fraktionierkolben von 100 ccm. Man kann die Vorlage mit Kautschuk an den Apparat binden, wenn man dafür sorgt, daſs Glas an Glas stöſst. Die Vorlage wird mit NaCl-Eismischung gekühlt. Die Dest. einer Mischung von 100 g $KClO_4$ und 350—400 g H_2SO_4 (96%) verläuft unter diesen Umständen gefahrlos. Die Wärmezufuhr beim Destillieren geschieht durch ein Ölbad. Wenn man zum zweiten Male destilliert, genügt ein Wasserbad; die Vorlage muſs dann aber auf —40° abgekühlt werden.

II. Gleichgewicht, flüssig-fest. Vergl. hierzu die Kurven des Originals. Die nötigen Mischungen bereitete Vf. einesteils aus reiner S. und andernteils aus dem Monohydrat und Wasser. Die Kurven wurden durch Best. der Anfangs- und Enderstarrungspunkte ermittelt. Überschmelzungen von 30—40° wurden häufig beobachtet. An den Figuren erkennt man, daſs viele Mischungen feste Stoffe verschiedener Zus. absetzen können. Es waren sehr viele Impfungsverss. nötig, bis es gelang, einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen. Die Zus. der abgeschiedenen Kristalle wurde durch Analyse ermittelt. Die Schmelzkurve besteht aus 10 Teilen, nämlich 6, welche den Hydraten zugehören, eine der festen Überchlorsäure entsprechende, ferner die Eiskurve und zwei Kurven kontinuierlicher Reihen von Mischkristallen mit je einem Maximum. Die Temperatur des Eutektikums Überchlorsäure — erstes Hydrat — liegt bei —102°, korrigiert —112°, wahrscheinlich ganz nahe dem F. der Überchlorsäure. Das Hydrat $HClO_4 \cdot H_2O$ kristallisiert in langen Nadeln, schmilzt bei 50°. Seine Schmelzkurve erstreckt sich von 0—63,5 Mol.-% W. Bei —23,6° bildet es mit dem zweiten Hydrat ein Eutektikum. Dieses zweite Hydrat $HClO_4 \cdot 2H_2O$ ist eine kristallisierte, weiſse M. mit F. —17,8° (66,67% H_2O). Bei 71 Mol.-% W. treten weniger stabile Kristallisationen auf. Diese gehörten einem neuen Hydrat, $HClO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$, an. Dessen F. ist —29,8°, fast zusammenfallend mit dem eutektischen Punkt mit dem Dihydrat —30,3°. Das Hydrat $HClO_4 \cdot 3H_2O\beta$ mit 75 Mol.-% W. erstarrt bei —43,2° und gibt das Eutektikum mit

dem zweiten Hydrat bei —46,5°. Das Hydrat $HClO_4 \cdot 3H_2O\,\alpha$ schm. bei —37°, es entsteht aus der β-Form durch geringe Abkühlung. Es ist nur während einer geringen Strecke stabil u. bildet bei —39,4° ein Eutektikum mit dem Dihydrat. — Aus glasartigen, sehr langsam entstandenen Formen der Lsg. scheiden sich Kristallisationen ab, die bei —41,4° schm. und dem Hydrat $HClO_4 \cdot 3^1/_2 H_2O$ entsprechen. Die Kurve erstreckt sich von Mischungen mit 76,2 bis zu Mischungen mit 81,2 Mol.-% W. Da die Enderstarrungspunkte zuweilen auf einer kontinuierlichen Kurve lagen, so mußte angenommen werden, daß in diesen Fällen Mischkristalle aus der Fl. abgeschieden wurden. Leider gelang deren Analyse nicht. Im Original werden die Anfangs- und Enderstarrungspunkte der Mischkristallreihe II in einer Tabelle angegeben. In einer Mischung mit 77 Vol.-% W. hatte Vf. nach Aufhebung der Überschmelzung eine bei —35,5° schmelzende Kristallmasse in kurzen, dicken Stäbchen erhalten. Die zu diesem Punkt gehörende Kurve erstreckt sich von der Zus. 75,4 bis zu 82,3 Mol.-% W. und dehnt sich nach links (75,4% W.) unter die F.-Kurve $HClO_4 \cdot 3H_2O$ aus, so daß hierdurch das Auftreten einiger eutektischer Punkte zu erklären ist, z. B. bei —42,3° mit dem $2^1/_2$-Hydrat oder aber zuweilen bei —43,8° mit dem 3β-Hydrat. Vgl. zu diesen ohne Figur schwer verständlichen Auseinandersetzungen die Kurve I des Originals. Das Maximum der Kurve für die Mischkristalle I liegt bei 78 Mol.-% W. Ähnlich wie bei Mischkristallen von HgJ_2 und $HgBr_2$ ist alle Fl. einer geschmolzenen Mischung noch nicht bei der Temperatur erstarrt, bei der dies nach dem Verlauf der beiden Linien, welche die Zus. der Fll. mit dazu gehörendem Stoff angaben, hätte der Fall sein müssen. So hätte z. B. nach den Analysen eine Mischung mit 80 Mol.-% W. bei ca. —39° ganz kristallisiert sein müssen, es geschah aber erst völlig bei —47,2°. Der Erstarrungspunkt des W. wird durch hinreichende Mengen $HClO_4$ auf —54,5° erniedrigt. Der Schnittpunkt der Eiskurve mit der der Mischkristalle liegt bei 88,7 Mol.-% W. Außer dem vorstehend genannten und gedeuteten Punkte liegen noch einige Beobachtungen vor, welche noch nicht sichere Erklärung gefunden haben.

III. Siedepunktskurve. Vf. ermittelte in seinen Verss., daß Mischungen mit 61,2% $HClO_4$ einen Dampf abzugeben anfangen, der nur 1% S. enthält. Das Maximum der Kpp. wurde in Übereinstimmung mit ROSCOE bei 203° gefunden, die Zus. ist dann ca. die des zweiten Hydrats (72,3% S.). Doch tritt bei dieser Temperatur geringe Zers. ein. Mischungen mit noch höherem Gehalt an S. sieden nicht unzers., sie entwickeln O_2, indem der Rückstand sich bräunt. Unter gewissen Bedingungen, bei einem Druck von 18 mm Hg, konnten die Kpp. solcher Gemische jedoch annähernd bestimmt werden. Alle Fll. zwischen $HClO_4$ und der Mischung mit Maximal-Kp. sieden unter Ansteigen der Temperatur. Nach Analysen enthielt die übergegangene Fl. 56,39—57,0 Mol.-% Chlorheptoxyd. Beim Sieden zers. sich ein Teil der $HClO_4$ in ClO_2, O_2 und H_2O und, da die S. einen Dampf mit weniger W. als sie enthält, abzugeben anfängt, so wird Hydratbildung im Kolben ermöglicht, wodurch der Kp. sich erhöht. Es ist noch nicht erklärt, wodurch die Braunfärbung entsteht.

IV. Spezifische Gewichte der destillierten $HClO_4$ sind folgende:

D^4. korrigiert		Zus. in Gew.-%	D^4. korrigiert		Zus. in Gew.-%
20°	50°	HCl_4O	20°	50°	HCl_4O
1,7676	1,7096	100	—	1,7690	90,80
1,7817	1,7259	98,62	—	1,7756	84,81
1,8059	1,7531	94,67	—	1,7619	81,07.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient α einer S. von 52,46 Mol.-% $HClO_4$ zwischen 20 und 50° beträgt 0,0011.

D^{50}_4 des geschmolzenen Monohydrats ist 1,7756:

DD^4. 20°	verd. Lsgg. 50°	Zus. in Gew.-% $HClO_4$	DD^4. 20°	verd. Lsgg. 50°	Zus. in Gew.-% $HClO_4$
1,7386	1,7023	75,59	1,2901	1,2649	39,43
1,5353	1,5007	60,38	1,1778	1,1574	27,07.
1,4078	1,3779	50,51			

Die Kurve der DD. zeigt ein dem ersten Hydrat entsprechendes Maximum.

V. Die Best. der inneren Reibung ergab folgende Tabelle:

Gew.-% $HClO_4$	Innere Reibung 20° (in W. 20°)	50° (in W. 50°)	Gew.-% $HClO_4$	Innere Reibung 20° (in W. 20°)	50° (in W. 50°)
100	0,76	1,03	76,3	6,21	6,36
95,3	1,88	2,17	58,3	2,51	2,72
94,9	2,00	2,29	48,8	1,69	1,86
84,1	—	6,32	22,7	1,05	1,13

VI. Schlufsbetrachtungen. Dem Vf. erscheint am einleuchtendsten, dafs in jeder Lsg. ein Gleichgewicht zwischen Ionen aller Hydrate, reiner Überchlorsäure und Chlorheptoxyd existiert, welches von einigen natürlich sehr wenig beeinflufst ist. Ist eine Komponente in überwiegendem Mafse vorhanden, so wird ihre Eigenschaft hervorragend die der Mischung bestimmen. Im vorliegenden Falle scheint das erste und zweite Hydrat ziemlich beständig zu sein, da das Maximum der Kpp. bei diesem, das der DD. bei jenem, die gröfste innere Reibung zwischen beiden liegt. Einige der gefundenen F.-Kurven gehören ganz, andere teilweise zu Gleichgewichten flüssig-fest, wobei die feste Phase metastabil ist. Wegen der experimentellen Anordnungen u. der Beseitigung der auftretenden Schwierigkeiten vgl das Original. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 1—52. 2/12. [30/9.] 1905. Amsterdam. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Geo. A. Hulett, *Darstellung von Stickstoff aus Luft.* Die Methoden zur *Darst. von Stickstoff* durch Entfernung des Sauerstoffs aus der Luft sind nicht sehr zufriedenstellend. Gewöhnlich wird für diesen Zweck rotglühendes Kupfer angewendet. Da sich das Kupfer aber bald mit einer Oxydschicht übersieht u. unwirksam wird, besteht keine Sicherheit, dafs aller O entfernt ist. Vf. vermeidet diesen Mifsstand dadurch, dafs er gleichzeitig mit der Luft Wasserstoff über rotglühendes Cu leitet. Der vom Vf. zur Darst. von N verwendete, in Fig. 8 abgebildete App. besteht aus

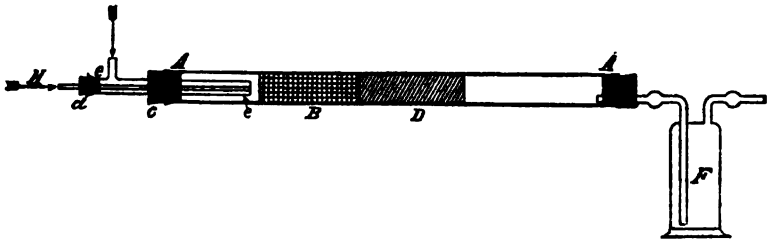


Fig. 8.

einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr *A* von ca. 2 cm Durchmesser oder mehr. *B* ist eine ca. 20 cm lange, das Rohr vollkommen ausfüllende Kupferspirale, der eine ca. 20 cm lange Schicht Kupferoxyd oder eine vollkommen oxydierte Spirale *D* folgt.

Durch den Kork *c* ist ein doppeltes Zuleitungsrohr für Luft und Wasserstoff eingeführt. Wasserstoff wird durch das enge Porzellanrohr *H* eingeleitet, während die Zuführung der Luft durch das kleine, mit Seitenansatz versehene Verbrennungsrohr *ee* erfolgt. Beide Rohre, die durch den Kork *d* verbunden sind, bilden ein richtiges Knallgasgebläse, das ca. 3 cm von dem Cu entfernt endet u. verstellbar ist. Nachdem Cu und Oxyd auf Rotglut erhitzt worden sind, wird durch das innere Rohr H eingeleitet, bis *B* vollkommen blank ist, und *D* reduziert zu werden beginnt. Dann wird Luft zugeführt u. der Strom der beiden Gase so reguliert, daſs das Cu mit einer schwachen, nur wenige cm langen Oxydschicht bedeckt bleibt. Der N-Strom, der aufser 1% Argon Wasserdampf und CO_2 enthält, wird in der Flasche *F* durch KOH gewaschen. Das Rohr mufs etwas geneigt sein, damit das sich kondensierende W. in die Waschflasche abfliefsen kann. Ist sehr reiner N erforderlich, so mufs die Verwendung von Kautschukverbb. u. -stopfen vermieden u. das der Waschflasche entströmende Gas direkt verwendet werden, da es im Gasometer aus der im Absperrwasser gelösten Luft O aufnimmt. Wenn die nötigen Einrichtungen vorhanden sind, kann das Gas in Cylindern komprimiert werden, da es in unbegrenzten Quantitäten hergestellt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1415—18. Nov. [Juni] 1905. Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

Angelo Angeli und **Francesco Angelico**, *Eine neue Reaktion des Dioxyammoniaks.* Die bisherigen Unterss. (vgl. ANGELI, Reale Accad. dei Lincei [5] 5. 83) hatten ergeben, daſs Derivate des Hydroxylamins, RNHOH, sich in den Rest HN:O spalten lieſsen, bezw. in das Dioxyammoniak, $HN(OH)_2$. Wie zu erwarten stand, liefert dieser Rest mit Jodalkylen die entsprechenden Substitutionsprodd. RCH_2NO oder $RCH_2N(OH)_2$, die sich alsbald in das *Oxim* RCH:NOH umlagern. Man kocht 1 Mol. des Na-Salzes der Nitrohydroxylaminsäure, gel. in W. u. A., mit 2 Mol. C_2H_5J am Rückflufskühler, zers. mit etwas KOH und destilliert im Wasserdampfstrom. Das so gewonnene Oxim wurde in gewohnter Weise durch Kochen der wss. Lsg. mit HCl identifiziert, indem der übergehende Aldehyd durch übliche Rkk. nachgewiesen und der Rückstand zu Hydroxylaminchlorhydrat eingedampft wurde. Man gelangt so von einem primären A. ausgehend durch das entsprechende Jodid zum Aldehyd unter gleichzeitiger Reduktion des Dioxyammoniaks zu Hydroxylamin. Das Dioxyammoniak wirkt demnach oxydierend und ebenso auf Aldehyde, wobei sich Hydroxylamin und die dem angewandten Aldehyde entsprechende S. bildet. Diese beiden Rkk.:

$$RCH_2OH + NH(OH)_2 \longrightarrow RCOH + NH_2(OH),$$
$$RCOH + NH(OH)_2 \longrightarrow RCOOH + NH_2(OH).$$

Diese beiden Rkk. bilden eine Analogie mit der bekannten Umwandlung, die gestattet, einen Aldehyd über das Oxim und das Nitril in die entsprechende Säure überzuführen:

$$RCOH + NH_2OH \longrightarrow RCOOH + NH_3.$$

Auch die Reduktion der salpetrigen S. zu Dioxyammoniak gelingt, wie sich indirekt auf folgendem Wege zeigen lieſs: Behandelt man das Rk.-Prod. der Einw. von Stannochlorid auf die Nitrite mit Aldehyden, so erhält man eine Fl., die die Rkk. der Hydroxamsäuren aufweist. Ganz dasselbe Verhalten zeigen nach einiger Zeit die Fll., welche man erhält, wenn man einen in W. l. Aldehyd mit $NaNO_2$ und darauf mit verd. H_2SO_4 behandelt. In beiden Fällen ist die B. der Hydroxamsäure auf das Dioxyammoniak zurückzuführen, das sich in erster Phase bildet und auf den überschüssigen Aldehyd einwirkt. Die beschriebenen Umwandlungen lassen sich nach den folgenden Schemen:

$$RCOH + ON(OH)_3 \longrightarrow RCOOH + N(OH)_3,$$
$$RCOH + N(OH)_3 \longrightarrow RCOOH + NH(OH)_2,$$
$$RCOH + NH(OH)_2 \longrightarrow RCOOH + NH_2OH,$$
$$RCOH + NH_2OH \longrightarrow RCOOH + NH_3$$

darstellen, wonach ein allmählicher Übergang der HNO_3 in NH_3 zu Stande kommt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 411—14. [5/11.* 1905].) ROTH-Breslau.

Howard W. Doughty, *Darstellung von Phosphordijodid. Phosphordijodid* kann leicht in jeder beliebigen Menge nach der folgenden Methode dargestellt werden: 50 g Jod werden in einer 200 ccm-Flasche mit 4 g rotem Phosphor gemischt u. die Flasche über freier Flamme erhitzt, bis das Gemisch vollkommen geschmolzen ist. Dann wird auf ca. 60° abkühlen gelassen und 2,5 g gelber Phosphor in kleinen Stücken zugesetzt. Wenn der gelbe Phosphor vollständig zugesetzt ist, wird die M. fest. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1444—45. Nov. [19/5.] 1905. Washington. D. C. Bureau of Standards.) ALEXANDER.

E. Jordis, *Erscheinungen bei der Darstellung und Reinigung von Kieselsäuregel.* Bringt man reines Gel in eine Lsg. eines Elektrolyten, so werden beträchtliche Mengen des Salzes vom Gel ab- oder adsorbiert. Umgekehrt gibt elektrolythaltiges Gel an reines W. Salze ab. Durch wiederholtes Waschen in der Kälte erhält man schliefslich ein Waschwasser, welches keine gel. Salze mehr enthält. Das zurückbleibende Gel ist jedoch keineswegs rein, sondern gibt in der Hitze an W. noch beträchtliche Mengen von Salz ab. Bei fortgesetztem Laugen in der Kälte nimmt der Abdampfrückstand im Filtrat ständig ab, in der Hitze werden jedoch auffallende periodische Schwankungen erhalten (nach Verss. von **Ludewig**, Dissertation, Erlangen 1905). Die Adsorption von Salzen durch Gele ist also ein sehr komplizierter Vorgang, dessen Deutung noch aussteht. (Z. f. Elektrochemie **11**. 835—36. 24/11. [3/6.*] 1905. Erlangen. Vortrag. Hauptvers. der Dtsch. Bunsen-Gesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

O. Bauer, *Beitrag zur Kenntnis des Bariumoxyds und seiner Hydrate. Die Darstellung eines neuen Hydrats.* Aufser den schon bekannten Hydraten, $Ba(OH)_2 + 16H_2O$, $Ba(OH)_2 + 8H_2O$, $Ba(OH)_2 + H_2O$, $Ba(OH)_2$, kann nach Dampfspannungsmessungen LESCOEURS noch ein Hydrat der Zus. $3Ba(OH)_2 + 10H_2O$ existieren. Da diese Möglichkeit dadurch eine Stütze zu finden schien, dafs beim Calcinieren des 8-Hydrats unter gewissen Umständen Kristalle abgeschieden wurden, so unternahm es Vf., diese Verb. zu identifizieren. Zur Ausführung der Verss. benutzte Vf. zwei Proben von Barium oxydul. hydric. puriss. crist., welche nicht sehr grofse Verunreinigungen von K_2O, Na_2O, SrO, MgO u. $Ba_2Fe(CN)_6$ enthielten. Es lag nahe, das gesuchte Hydrat dadurch zu erhalten, dafs zu bestimmter entsprechender Konzentration eingedampft und dann zum Kristallisieren ausgegossen wurde. Als geeignetes Mittel, die Konzentration festzustellen, verwandte Vf. die Beziehungen derselben zur Temperatur des Kp. der Lsg., welche an 0,5 kg Bariumhydrat in zwei Versuchsreihen unter Beobachtung der Zeit festgestellt und graphisch im Original verwertet wurden. $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ schmilzt bei 78° (732 mm Hg) unter den Bedingungen des Vers. in 4 Minuten. Dann steigt die Temperatur in 1'30'' auf 103° und beginnt bei einem Gehalt von 49% BaO zu sieden. Nun verläuft der Prozefs mit wachsender Konzentration stetig, bis bei 108, resp. 108,5° heftiges Aufschäumen eintritt. Bei 109° (61,44% BaO) begann in der kons. sd. Lsg. eine Ausscheidung von Kristallen, die sich ununterbrochen bis zur Erstarrung der ganzen M. fortsetzte. Von hier ab wird die Zus. der Durchschnittsproben der sich ausscheiden-

den Kristalle unsicher. Die Temperatur der erstarrten M. sinkt nur bei weiterem Erhitzen wieder bis 100°, indem die Kristalle, ohne zu schmelzen, in $Ba(OH)_2 + H_2O$ übergehen. Dann steigt die Temperatur wieder, und das Monohydrat geht in das ruhig schmelzende $Ba(OH)_2$ über.

Vf. erhitzte nun 3 kg $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ auf 108,5° u. liefs zum Kristallisieren 6 Stunden lang stehen, dann wurde der noch fl. Teil ausgegossen. Die verbleibenden Kristalle bedeckten als Nadeln und Säulen das Innere des Gefäfses. Sie glänzen stark, überziehen sich aber bald mit einem Häutchen von $BaCO_3$, gehören dem rhombischen System an und haben nach der MOHSchen Skala die Härte 2,5. Prisma = ∞P (NEUMANN), Brachypinakoid ∞P∞, Makrodoma = $\bar{P}\infty$. Der Prismenwinkel ergab sich zu 123°, der des Makrodomas zu 74°. Bisweilen konnten Einschlüsse von W. beobachtet werden. Die Analyse von Kristallen, die hiervon frei waren, ergab die Formel $Ba(OH)_2 + 3H_2O$. In CO_2-freiem W. zerfällt das Hydrat in ein weifses Pulver, dessen Löslichkeit dem des 8-Hydrats entspricht. In trockener Luft gehen die Kristalle in $Ba(OH)_2 + H_2O$ über. In einer Schlufsbetrachtung vergleicht Vf. die Hydratzustände des Ca, Sr, Ba. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 401—19. 20/11. [29/9.] 1905. Freiberg i/S. Chem. Lab. d. Bergakademie.) MEUSSER.

Otto Brill, *Über Atomgewichtsbestimmung von seltenen Erden.* Vf. hat nach einem Vorschlage von NERNST die Mikrowage benutzt, mittlere At.-Geww. von Fraktionen seltener Erden zu bestimmen und der Anwendbarkeit der Wage bei derartigen Bestimmungen nachzugehen.

I. Sulfatmethode. Nach KRÜSS ist die Überführung der sauren Sulfate seltener Erden in wasserfreies Sulfat exakt durchführbar, wenn man die Temperatur zunächst auf 200—220° hält und dann allmählich bis 350° erhitzt. BRAUNER nimmt an, dafs sich die sauren Sulfate auch bei höheren Temperaturen nur unvollständig zu n. Sulfaten zersetzen. Vf. suchte nun zunächst zu ermitteln, bei welcher Temperatur Gewichtskonstanz ohne gleichzeitige Zers. des n. Sulfats zu erreichen ist. Es wurden zu diesem Zwecke 2—3 mg saurer Sulfate in einem Tiegelchen aus 0,015 mm dickem Pt-Blech auf der Mikrowage genau abgewogen und dann in einem vertikal gestellten elektrischen Ofen erhitzt. Aus den Verss. ergab sich, dafs nach 10—15 Minuten dauerndem Erhitzen bei 360° noch keine Konstanz erzielt wird, sondern erst bei 450°. Dabei verhalten sich Yb, Er, Y, Sa, La, ziemlich gleich und werden dabei nicht weiter zers. Nach den Tabellen erfolgt die Zers. erst von ca. 600° ab und führt bei ca. 800° abermals zur Gewichtskonstanz, welche den basischen Sulfaten entspricht. Es wurden die folgenden dargestellt u. analysiert: $Y_2O_3 \cdot SO_3$, $Yb_2O_3 \cdot SO_3$, $Er_2O_3 \cdot SO_3$, weifse Nadeln, l. in h. konz. HCl oder H_2SO_4. $La_2O_3 \cdot SO_3$, $Sa_2O_3 \cdot SO_3$. Überführung zu Oxyd erfolgt bei 1100°. Die Zersetzbarkeit scheint eine Funktion der Basizität zu sein, und die Reihenfolge mit den Temperaturen in Klammern ist: Yb (900°), Er (950°), Y (1000°), Sa (1050°), La (1150°).

II. Best. des At.-Gew. mit der Mikrowage. In einem gröfseren Pt-Tiegel wurden 5—6 mg des Oxyds in konz. HCl u. dann mit H_2SO_4 bei 360° abgeraucht. 2—3 mg des sauren Sulfats wurden dann im Schälchen der Mikrowage auf 450° erhitzt und gewogen. Dann wurde wieder erhitzt auf 1150° und das Gewicht der gebildeten Oxyde festgestellt. Nach der Tabelle des Originals stimmen die erhaltenen Zahlen mit den entsprechenden der At.-Gew.-Tabelle gut überein. Ebenso bewährte sich die Methode bei Unters. von Gemischen. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 464—76. 20/11. [11/10.] 1905. Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

Em. Vigouroux, *Einwirkung des Siliciumchlorids auf Eisen.* Leitet man

Dämpfe von Siliciumchlorid über reduziertes Fe, so tritt etwas unterhalb Rotglut Zers. des $SiCl_4$ und B. von *Eisensilicid*, $SiFe_2$, gemäfs der Gleichung:

$$SiCl_4 + 4Fe = Fe_2Si + 2FeCl_2$$

ein. Eisensilicide mit höherem Si-Gehalt bildeten sich unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen — die Maximaltemperatur betrug 1100° — nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 828—30. [20/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

F. Haber, *Nachweis und Fällung der Ferroionen in der wässerigen Lösung des Ferrocyankaliums.* Ferrocyankalium spaltet bei Bestrahlung mit Sonnenlicht und besonders mit ultraviolettem Licht Ferroionen in so merklichem Mafse ab, dafs sie analytisch durch Hydroxylionen oder Schwefelnatrium nachgewiesen werden können. Im Dunkeln unterbleibt diese Spaltung, und es tritt kein Na auf. Quantitative Verss. wurden durch Bestrahlung mit einer Quarzlampe in einem Glasgefäfs, das für ultraviolettes Licht durchlässig ist, ausgeführt. Stellt man sich, wie üblich, das Gleichgewicht zwischen komplexen Ionen und Einzelionen kinetisch vor, so mufs die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes durch das Licht erhöht werden, während der Zusammentritt der Einzelionen nicht rascher erfolgt als im Dunkeln. Das Licht kann daher nur dann eine merkliche Veränderung des Gleichgewichts hervorrufen, wenn die Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes nicht unendlich grofs ist. Auch BERTHELOT hatte den Zerfall des Ferrocyankaliums beobachtet, aber nicht die Bedeutung des Lichtes erkannt. (Z. f. Elektrochemie **11**. 846—49. 24/11. [3/6.*] 1905. Karlsruhe. Vortrag. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

F. Battelli u. L. Stern, *Oxydation der organischen Substanzen durch Eisensulfat in Gegenwart von Organauszügen.* Bekanntlich übt Eisensulfat in Ggw. von H_2O_2, in der Art der Peroxydasen, eine energisch oxydierende Wrkg. aus, während es in Abwesenheit von H_2O_2 keine nachweisbare Wrkg. zeigt. Vff. zeigen, dafs Muskelbrei von Pferden das Eisensulfat in Ggw. von O aktivieren konnte, was auf die im Muskel vorhandenen Peroxyde zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 916—18. [27/11.* 1905.].) RONA.

E. Wedekind, *Magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen.* Die vom Vf. dargestellten *Manganboride* MnB und MnB_2 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1228; C. **1905**. I. 1213) sind ebenso wie die HEUSLERschen Legierungen ferromagnetisch. Zu quantitativen Verss. mufsten die gepreſsten kristallinischen Pulver benutzt werden, weil es nicht gelang, die Substanzen unzers. zu schmelzen. Die Magnetisierungskurve verläuft stetig; der höchste Punkt liegt mehr als halb so hoch wie bei pulverförmigem Fe. *Manganantimonid* ist weniger magnetisch als das Borid; der *Arsenid* ist an sich unmagnetisch, wird aber durch Erhitzen an der Luft magnetisierbar. Auch *Manganwismut*, ferner die *-phosphide*, *-carbide*, *-sulfide* sind magnetisierbar, das *-silicid* dagegen nicht. Alle die genannten Substanzen, die nach dem aluminothermischen Verf. hergestellt wurden, besitzen starken remanenten Magnetismus. Die gepreſsten Pulver leiten den Strom sehr schlecht, doch mufs die Frage, ob wirklich isolierende magnetische Verbb. vorliegen, aufgeschoben werden. Der Magnetismus scheint hier eine Eigenschaft des Moleküls zu sein, wie er beim Fe, Co und Ni eine solche des Atoms ist. (Z. f. Elektrochemie **11**. 850—51. 24/11. [3/6.*] 1905. Tübingen. Vortrag. Hauptvers. der Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

G. L. Voerman, *Über die Löslichkeit von Kaliumpermanganat in Wasser.* Für

die Löslichkeit von $KMnO_4$ in W. hat Vf. durch Titration der gesättigten Lagg. mit Oxalsäure die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte bestimmt:

Temperatur	% $KMnO_4$ in Lsg.	g $KMnO_4$ in 100 g H_2O	Feste Phase	Temperatur	% $KMnO_4$ in Lsg.	g $KMnO_4$ in 100 g H_2O	Feste Phase
−0,18°	0,58	0,58	Eis	+10°	4,01	4,22	$KMnO_4$
−0,27°	0,99	1,01		15°	4,95	5,20	
−0,48°	1,98	2,02		25°	7,00	7,53	
−0,58°	2,91	3,00	Eis und $KMnO_4$	40°	10,40	11,61	
				50°	14,35	16,75	

(Chemisch Weekblad **2**. 766—67. 25/11. 1905.) LEIMBACH.

H. Copaux, *Experimentaluntersuchungen über Kobalt und Nickel.* Die erste Vorbedingung für ein sorgfältiges Studium der Verbb. des *Co* und *Ni* ist die exakte analytische Prüfung auf ihre Reinheit. Das schärfste Mittel, um kleine Mengen Ni im Co zu erkennen, ist dessen spektralanalytischer Nachweis. Zur völligen Trennung von wenig Co und viel Ni fällt man beide Metalle wiederholt mit *Nitroso-β-naphtol* aus der Chloridlsg. und löst das Ni-Salz in HCl. Die Anwesenheit von Co wird durch die Blaufärbung der Phosphorsalzperle festgestellt. Die quantitative Trennung erfolgt durch Fällung des Co als Nitritdoppelsalz und die Best. auf elektrolytischem Wege. Die Reindarst. der Metalle und die Unters. ihrer physikalischen Konstanten ist bereits früher mitgeteilt worden (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 657; C. **1905**. I. 1076). Es wird dann eine Darst. und Beschreibung einiger Salze des *Kobaltisesquioxyds* gegeben, und zwar von $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $K_2Co_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ und $Co_2(SeO_4)_3 \cdot 18H_2O$, ferner von einigen Komplexsalzen. Mit Alkalicarbonaten entstehen grüne, unbeständige Doppelverbb., deren Analyse keine übereinstimmenden Zahlen ergab. Durch anodische Oxydation von *Kobaltoacetat* entstand ein grüner, amorpher, in W. und A. l. Körper von der Zus. $Co_4(C_2H_3O_2)_{10}Co_2O + 5H_2O$. Durch Chlor entsteht aus derselben Lsg. eine Doppelverb. von Kobaltiacetat und $CoCl_2$. Auch diese ist ll. in W. und A., wl. in Ä. und Aceton. Das Ni kann als zweiwertiges Metall das zweiwertige Co dieser Verb. ersetzen. Auch *Manganacetat* wird durch Chlor oxydiert, es entsteht jedoch kein Doppelsalz, sondern reines $Mn(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. Von den Doppelsalzen des *Kobaltioxalats* wurden die folgenden dargestellt: $K_3Co_3(C_2O_4)_6 + 6H_2O$, $(NH)_4Co_3(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ und $K_2Na_4Co_3(C_2O_4)_6 + 8H_2O$. Schliefslich wurden auch mit Rb, Na u. Li Doppelsalze erhalten und analysiert. Alle diese Salze sind gut kristallisiert und geben ihr W. gleichzeitig mit CO_2 bei 150° ab. Bei 100° zers. sie sich mit viel W. momentan unter Abscheidung von Kobaltooxalat. Das Molekularvolumen der Kobaltidoppeloxalate stimmt mit dem der entsprechenden isomorphen Salze des Al bis auf etwa $^1/_{500}$ völlig überein, während die Eigenschaften der freien Metalle stark voneinander abweichen. (Ann. Chim. Phys. [8] **6**. 508—74. Dez. 1905.) SACKUR.

Henri Moissan, *Über die Destillation des Kupfers.* Das Cu läfst sich im elektrischen Ofen mit Hilfe eines Stromes von 300 Amp. und 110 Volt bereits mit Leichtigkeit destillieren. Kondensiert man den Dampf auf einer innen durch k. W. gekühlten Kupferröhre, so kann man eine filzartige M. von fadenförmigem Kupfer, D. 8,16, erhalten, welches alle Eigenschaften des gewöhnlichen Kupfers zeigt. Bei der Temperatur des Kp. löst das Kupfer Graphit auf und scheidet es beim Erkalten in mehr oder weniger kristallinischer Form wieder ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 853—57. [27/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

A. Guthier, *Atomgewicht des Wismuts* (gemeinsam mit **Lothar Birkenbach**, **R. L. Janssen** und **Hans Mehler**). Die internationale Tabelle gibt für das At.-Gew. des Bi den Wert 208,5 an, als Mittel der von R. SCHNEIDER (J. f. pr. Chem. **50**. 461; C. **95**. I. 149) und A. CLASSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 938; C. **90**. I. 853) gefundenen Werte 208,0 und 209,0. Um diese Unsicherheit zu beseitigen, wurde zunächst eine Atomgewichtsbest. durch Oxydation des Metalls zum Oxyd ausgeführt, mit dem Resultat 208,02 (207,88—208,02). Die Reduktion des Oxyds zu metallischem Bi durch H_2 mißlang, dagegen konnte sie durch NH_3 bei Ggw. von Ag und Quarz und bei 250° ausgeführt werden. Es ergab sich 208,03 (207,92—208,17). Durch Analyse des $BiBr_3$ durch Best. des Br als AgBr wird 208,05 (207,89—208,24) gefunden. Die Synthese des neutralen Wismutsulfats ist begonnen worden; ebenso werden die Verss., das Oxyd durch H_2 zu reduzieren, mit veränderter Versuchsanordnung fortgesetzt. (Z. f. Elektrochemie **11**. 831. 24/11. [3/6.*] 1905. Erlangen. Chem. Lab. Univ. Vortrag vor d. Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

P. E. Jameson, *Über die Fällung von metallischem Gold.* Während nach den üblichen Methoden zur *Fällung von metallischem Gold* aus Goldsalzlsgg. das Gold als dunkelbraunes, sich schwer setzendes Pulver erhalten wird, entstehen dem AgCl ähnliche, sich sehr leicht absetzende Ndd., wenn in folgender Weise verfahren wird: Eine $AuCl_3$-Lsg., die in 30 ccm 1 g Salz enthält, wird mit ca. 5 g KNO_2 in einem Stück versetzt und bevor das KNO_2 sich gelöst hat, 5 ccm konz. H_2SO_4 zugefügt. Wenn die unter starkem Aufbrausen und Entweichen von Stickoxyd sich vollziehende Rk. nachgelassen hat, wird ein anderes, ebenso großes Stück KNO_2 zugesetzt und beständig gerührt, bis die Einw. aufgehört hat. Die schwach blau gefärbte Lsg. ist dann ganz klar und kann von dem in Form dunkelbrauner Klümpchen am Boden befindlichen Nd. leicht dekantiert werden. Der getrocknete Nd. gleicht geglühtem Kadmiumoxyd, ist aber tiefer gelb gefärbt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1444. Nov. 1905. Chicago, Ill.) ALEXANDER.

Marcel Delépine, *Zersetzung des Ammoniumsulfats durch Schwefelsäure in der Hitze in Gegenwart von Platin.* Erhitzt man ammoniumsulfathaltige H_2SO_4 in Ggw. von Platinschwamm oder Platinblättchen, so beobachtet man einen Verlust von N, der um so größer ist, je länger der Vers. dauert, oder je höher bei gleicher Versuchsdauer durch Zusatz von Kaliumsulfat die Temperatur steigt. Wenn eine genügende Menge von Ammoniumsulfat zugegen ist, ändert sich das Gewicht des Pt nicht merklich; die Rk. ist in diesem Falle eine rein katalytische. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$2SO_4H(NH_4) + H_2SO_4 \text{ oder } SO_4(NH_4)_2 + 2H_2SO_4 = N_2 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Die Aktivität des Platinschwammes ist eine wechselnde. Die Rk. erklärt sich dadurch, daß die H_2SO_4 das Pt angreift und ein Sulfat bildet, welches das Ammoniumsalz unter Rückbildung von Pt zers.:

$$4H_2SO_4 + Pt = Pt(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O,$$
$$3Pt(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 = 2N_2 + 3Pt + 8H_2SO_4.$$

Platin darf also in dem *Kjeldahlschen Verfahren* niemals benutzt werden. — Durch diese Rk. finden auch die Beobachtungen von VAN DAM (Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**. 217; C. **95**. II. 1131) ihre Erklärung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 886—89. [27/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

Lothar Wöhler, *Oxydation des Palladiums.* Über die Darst. u. Eigenschaften

der *Palladiumoxyde* ist schon berichtet worden (Z. f. anorg. Ch. **46**. 323; C. **1905**. II. 1079). Es wurden nunmehr ihre Spannungskurven aufgenommen. Palladiumoxydul wurde in einem HERAEUSschen, vorher evakuierten Röhrenofen erhitzt und der Druck beobachtet, der sich bei konstanter Temperatur einstellte. Bei 685° begann der Druck merklich zu steigen, bei 789° betrug er $^1/_5$ Atmosphäre u. bei 877° 771 mm. Durch längeres Erhitzen tritt ein Sintern u. zugleich eine irreversible Änderung der Substanz ein, da man beim Zurückgehen der Temperatur nicht mehr die früheren Gleichgewichtswerte erhält. Diese Veränderung wird als „Degeneration" bezeichnet. Die neuen Gleichgewichtswerte liegen höher als die normalen. Aus der Reaktionsgleichung $PdO \rightleftharpoons Pd + O$ u. den Gleichgewichtsdrucken des Sauerstoffs kann die Dissociationskonstante dieser Rk. und aus dieser nach der VAN'T HOFFschen Gleichung die Reaktionswärme berechnet werden. Mit wachsender Temperatur scheint die Bildungswärme abzunehmen, der Mittelwert zwischen 711 und 866° ist 23,5 Kal. Bei der Oxydation von Pd-Schwamm darf die Temperatur von 860° nicht überschritten werden, da bei dieser der Dissociationsdruck etwa 1 Atmosphäre beträgt. Da Moor rascher degeneriert als Schwamm, Folie oder Blech, u. die Oxydationsgeschwindigkeit hierdurch verzögert wird, so wendet man zur Oxydation zweckmäfsig Pd-Schwamm an. Beim Pt ist die Erscheinung des Sinterns noch viel bedeutender als beim Palladium. Bei diesem entsteht neben dem Oxyd auch Oxydul; z. B. besteht bei 510° oxydiertes Pt aus 70% Oxydul u. 30% Oxyd. Daher scheint die Oxydation des Pt stets eine unvollkommene zu sein. (Z. f. Elektrochemie **11**. 836—44. 24/11. [3/6.*] 1905. Karlsruhe. Vortrag Hauptversammlung d. Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

Franz Novak, *Physikalisch-chemische Studien über Kadmiumlegierungen des bleihaltigen Zinks*. Gewalztes Zn mufs für seine Verwendung in der graphischen Industrie gewisse molekulare Struktur, beim Auflösen in SS. eine entsprechend grofse Rk.-Geschwindigkeit u. trotz Erhitzung u. Ätzung genügende Festigkeit haben und Rekristallisationserscheinungen in geringem Grade zeigen. Da einige Zn-Sorten diesen Ansprüchen genügten, andere nicht, so wollte Vf. den Ursachen nachgehen. Nach Angaben des Vfs. wurde im Hüttenbetriebe das nötige Material hergestellt, und zwar unter Anwendung von Cd, da dessen Konzentrationsänderung nach orientierenden Verss. von grofsem Einflufs war.

A. Herstellung des Versuchsmaterials. Es wurden Legierungen bis 1% Cd-Gehalt mit bleihaltigem Raffinadezink (ca. 0,8% Pb) und Elektrolytzink (ca. 0,1% Pb) hergestellt und in 2 mm starke Bleche ausgewalzt. Die geschm. Legierung mufs in vorgewärmte Formen ausgegossen werden. Gleichmäfsige Struktur wird nur erhalten, wenn die Legierung mehrere Male umgeschmolzen wird. Die günstigste Walztemperatur für Zn von 0—0,5% Cd liegt bei 120—130°, von 0,5—1% bei ca. 110°.

B. Reaktionsgeschwindigkeit bei Auflösung des Zn in Säuren. Zuerst werden die bisherigen Anschauungen über die Ursachen der schnellen Auflösung von weniger reinem Zn wiedergegeben, u. hierauf berichtet Vf. über Bestst. der Reaktionsgeschwindigkeiten von Metallproben. α) (bei 120° gewalzt) mit $^1/_{10}$-n. HCl bis zur Erschöpfung der Säure. Als Mafs der Geschwindigkeit diente die pro Minute entwickelte Menge H_2. Das Zn wurde in Form ausgestanzter, polierter Scheiben angewandt. Hierbei zeigte sich, dafs die Zeit, welche bis zum Eintritt des Maximums der Auflösungsgeschwindigkeit verstreicht (Induktionszeit) und die Gesamtdauer der Rk. verlängert, die Reaktionsgeschwindigkeit, mit zunehmendem Cd-Gehalt herabgesetzt wird, durch 1% um mehr als die Hälfte. Vf. nimmt an, dafs der Gehalt an Cd eine Überspannung bewirkt, welche die EMK. des Elements Zn-Pb verringert. β) mit $^1/_{10}$-n. HCl bei konstantem Gehalt

an HCl. Die Resultate stehen mit den vorigen im Einklang. Die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt aber mit der Einwirkungsdauer der S. allmählich zu. γ) mit 5%ig. HNO_3 bei konstanter Konzentration der Säure. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt nach den Tabellen und Kurven des Originals mit zunehmendem Cd-Gehalt. Da HNO_3 ein Depolarisator für H_2 ist, kommt die durch Cd verursachte Überspannung nicht zur Wrkg. δ) in 5%ig. HNO_3 bei konstantem Gehalt mit auf 270° erhitzten Metallproben. Durch eine Reihe von Verss. ermittelte Vf., daſs die Kristallisation des Zn zwischen 150—160° beginnt und bei höheren Temperaturen schneller zu Ende geht. Bei den Lösungsverss. wurde eine Beschleunigung von 6—10% bei dem rekristallisierten Zn beobachtet. ε) Der Einfluſs von höherem Bleigehalt des Zn auf seine Reaktionsgeschwindigkeit macht sich bei einem Gehalt von ½—2% nicht geltend. Das mit Zn gesättigte Pb zeigt aber eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist also das im hüttenmännischen Betriebe gewonnene Zn mit der Verunreinigung von 2% Pb praktisch für Ätzzwecke sehr wohl brauchbar, während mechanisch beigemengtes Pb schädlich wirkt.

C. Einfluſs des Cd-Gehalts auf die kristallische Struktur bleihaltigen Zn. Bleihaltiges Zn zeigt grobkristallinische Struktur, Cd-Zusatz bewirkt Verkleinerung der Kristalle und „gestricktes“ Aussehen. Ätzflächen von bei 120° gewalztem Elektrolytzusatz ohne und mit 0,4% Cd zeigen kein wesentlich anderes Aussehen. Vgl. hierzu die mikrophotographischen Aufnahmen im Original.

D. Einfluſs des Cd auf die Härte des Zn. Durch Legierung mit ¼% Cd wird die Härte des Zn gesteigert, bei ½% ist die Härte = der des ursprünglichen Materials, bei mehr als ½% wird die Legierung weicher als das ursprüngliche Material. Pb-Gehalt übt innerhalb der Grenzen der festen Lsg. keinen Einfluſs auf die Härte aus.

E. Einfluſs des Cd auf Dehnung und Zugfestigkeit. **Oswald Meyer** (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **53**. 522—27; C. **1905**. II. 1576) fand, daſs ein ¼% Cd den Qualitätskoeffizienten $\left(\frac{\text{Bruchbelastung} \cdot \text{Dehnung durch den Bruch}}{100}\right)$ bedeutend erhöht. Bei 0,5 ist er ca. gleich dem von reinem Zn und nimmt dann immer mehr ab. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 421—45. 20/11. [2/10.] 1905. Wien. K. K. Graph. Lehr- und Versuchsanstalt.) MEUSSER.

G. Tammann, *Über Aluminium-Antimon-Legierungen*. WRIGHT und ROCHE haben eine Verb. zwischen Al und Sb gefunden, die über 1000° schm. GAUTIER fand ein Maximum auf der Kristallisationskurve bei 16%, ein zweites bei 68% Al. CAMPBELL u. MATHEWS haben dieses Resultat im wesentlichen bestätigt. Die drei letztgenannten Autoren sind der Ansicht, daſs nur die Verb. Al-Sb existiert, weil auf Schliffen nur diese eine zu beobachten war. Vf. bemerkt hierzu, daſs dieser Widerspruch sich durch den Nachweis lösen kann, daſs die einzige bisher gefundene Al-Sb-Verb. sich langsam in den Schmelzen aus ihren Komponenten bildet. Er diskutiert zu diesem Zweck die Hauptänderungen bei der Kristallisation linearer Schmelzen, welche durch langsame B. einer Verb. bedingt werden, an einem Diagramm, indem er zuerst den extremsten Fall betrachtet, daſs die B.-Geschwindigkeit nahe 0 ist, während die geschm. Stoffe in allen Verhältnissen mischbar sind. Dann wird der Fall besprochen, daſs durch genügend langes Verweilen der Schmelzen bei höherer Temperatur die Gleichgewichtskurve erreicht wird. Drittens wird ein dazwischen liegender Fall, u. schlieſslich werden die Erscheinungen berücksichtigt, daſs die geschm. Fll. sich nicht in allen Verhältnissen miteinander mischen.

Im Anschluſs hieran folgen nun experimentelle Unterss. durch **E. Siede**. Es wurden 18,4% Al und 81,6% Sb zusammengeschmolzen und die Abkühlungskurve

hiervon bestimmt. Dieselbe Mischung wurde wieder bis 715° erhitzt, 30 Minuten dabei gehalten und wieder die Abkühlungsgeschwindigkeit ermittelt. Schliefslich wurde das Experiment nach 60 Minuten langem Verweilen bei 715° wiederholt. Es fanden sich zunächst zwei Haltepunkte, deren Zeitdauer vom ersten zum letzten Vers. abnahm. Da aber die Abnahme bei 715° gering ist, so wurde noch zweimal auf 1100° erhitzt. Dadurch verkleinerte sich die Zeitdauer der Kristallisation beim Abkühlen von 109 auf 30 Sekunden. An Stelle der Haltepunkte bei 654 und 624° fand sich ein Kristallisationsintervall, das sich von 650—609° erstreckte. Die geringe Bildungsgeschwindigkeit der Verb. darf hier nicht auf Diffusionsvorgänge in nicht homogenem System geschoben werden, sondern man hat hier den Fall, dafs sich die Verb. zweier Metalle an sich sehr langsam bildet. Ähnliche Verhältnisse scheinen bei Al-Sn-Verbb. vorzuliegen. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 53—60. 2/12. [12/10.] 1905. Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

Paul Lebeau, *Untersuchung eines technischen Cuprosiliciums.* Das vom Vf. untersuchte technische Cuprosilicium enthielt an verschiedenen Stellen zwischen 56,33 und 60,36% Gesamtsilicium. Es stellte ein Gemisch von 51,11% freiem Si, 43,97% Kupfersilicid und 3,49% Eisensilicid, Si_2Fe, dar. Die Zus. des *Kupfersilicids* entsprach etwa der Formel Cu_4Si. — Im Gegensatz zu der allgemeinen Annahme erreicht also die Grenze der Verb. zwischen Si und Cu selbst in Ggw. eines Si-Überschusses Cu_3Si nicht; sie dürfte vielmehr nahe bei Cu_4Si liegen und 10% gebundenem Si entsprechen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 889—91. [27/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Werner Mecklenburg, *Die Sabatierschen Reaktionen.* Sammelreferat über die Hydrierung von organ. Verbb. mittels Ni. (Naturw. Rundsch. **20**. 609—11. 30/11. 1905.) RONA.

Charles Moureu, *Molekulare Refraktion und Dispersion der Acetylenverbindungen.* Die Unterss. wurden an 30 verschiedenen Verbb. ausgeführt. Die Mol.-Refr. M wurde nach der Formel von LORENTZ und LORENZ berechnet. Die Summe der Atomrefraktionen und eventuell der Äthylenrefraktionen nach CONRADY u. BRÜHL ergibt einen anderen Wert C, der stets kleiner als M ist. Die Differenz $M-C$ gibt mit gewissen Einschränkungen den Einfluss der Acetylenbindung an. Der Einfluss dieser Bindung auf die Molekulardispersion, $(M_\gamma - M_\alpha)$, wird durch die Formel $(M_\gamma - C_\gamma) - (M_\alpha - C_\alpha)$ wiedergegeben. Im allgemeinen sind die Werte $M-C$ und $(M_\gamma - C_\gamma) - (M_\alpha - C_\alpha)$ je nach der Struktur der Verbb. sehr verschieden. Sie sind am kleinsten beim Önanthyliden und Capryliden, den einfachsten der untersuchten Verbb.; die Wrkg. der Acetylenbindung auf den Lichtstrahl ist hier frei von jedem fremden Einfluss. Daher nimmt Vf. das Mittel der bei diesen beiden KW-stoffen erhaltenen Werte als Normalwerte für die Refraktion, bezw. Dispersion der Acetylenbindung an; es sind dies die Werte 2,319, bezw. 0,169. Alle anderen Verbb. zeigen eine anormale, erhöhte Refraktion und Dispersion, mit Ausnahme des Chloralönanthylidens, welches eine Erniedrigung der Dispersion aufweist. Die Erhöhung der Refraktion und Dispersion wird man aber nicht ausschliefslich der Acetylenbindung zuschreiben dürfen, vielmehr mufs man annehmen, dafs alle negativen Gruppen des Mol. in gewissem Mafse zur Erhöhung beitragen.

Aus den erhaltenen Werten (vgl. Original) lassen sich nachstehende Folgerungen ableiten. Die Erhöhung der Mol.-Refr. wächst sehr beträchtlich in dem Mafse, wie die in das Mol. eintretenden Radikale stärker elektronegativ werden. Das unmittel-

bare Angrenzen der negativen Gruppen an die Acetylenbindung scheint die Vorbedingung für ihren Einfluſs auf die Erhöhung der Mol.-Refr. zu sein. Die Erhöhungen der Dispersion sind bei den aromatischen Verbb. bedeutend gröſser als in der Fettreihe. — Am bedeutendsten ist die Erhöhung der Mol.-Refr. beim Diphenyldiacetylen, nämlich 12,856. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 892—95. [27/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

P. Freundler und **E. Damond**, *Über die Darstellung des racemischen Amylalkohols.* Das von den Vff. ausgearbeitete Verf. besteht in der Kondensation des sekundären Butylmagnesiumbromids mit Trioxymethylen:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot MgBr + CH_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OMgBr.$$

Man geht aus vom Methyläthylketon, reduziert dieses nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS bei 140° zum *sekundären Butylalkohol*, Kp. 99—99,5°, und verwandelt diesen durch PBr_3 in das *sekundäre Butylbromid* vom Kp. 91—92°. Man mäſsigt die Einw. des Mg auf die äth. Lsg. des Butylbromids durch einen Zusatz von einigen Tropfen CS_2, trägt dann die theoretische Menge des zuvor im Vakuum bei 100° getrockneten Trioxymethylens auf einmal ein und beendigt die Rk. durch 24-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade. Ausbeute 73%; als Nebenprod. erhält man 7% des korrespondierenden *Formals*, $CH_2(OC_5H_{11})_2$, Fl., Kp. 205°. — Die kürzlich von BISCHOFF und AHRENS beobachtete verzögernde Wrkg. gewisser Substanzen auf die B. der Mg-Verbb. haben Vff. in mehreren anderen Fällen bestätigt gefunden. So wird z. B. bei der Darst. des *Triphenylcarbinols* die Einw. des Mg auf das Halogenderivat völlig verhindert, wenn man den 65-grädigen Ä. des Handels verwendet, ohne denselben mit konz. H_2SO_4 behandelt zu haben. Dieser Ä. enthält Aldehyd u. Schwefelverbb., die durch Stehenlassen über Na nicht entfernt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 830—31. [20/11.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

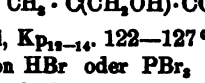
Oechsner de Coninck, *Über die Bildungsweise mehrwertiger Alkohole.* Nach einer Reihe von Autoren ist die B. des Glycerins aus Formaldehyd in den Pflanzenzellen eine durch Fermentwirkung charakterisierte Reduktionserscheinung:

$$3CH_2O + H_2 = C_3H_8O_3.$$

Wie Vf. angibt, kann die *Hydrogenisierung des Formaldehyds*, je nach der Zahl von Formaldehydmolekülen, welche der Wrkg. des nascierenden H unterworfen werden, zu einer ganzen Serie von Alkoholen, von den einfachsten bis zu den höchstwertigen, führen. Mit 1 Mol. Formaldehyd u. 1 Mol. H entsteht *Methylalkohol:* $CH_2O + H_2 = CH_4O$; mit 2, 3, 4, 5 etc. Mol. entstehen Glykol, Glycerin, Erythrit, Arabit u. deren Isomere. Auf diese Weise gelangt man zu einer homologen Reihe, deren Anfangsglied der Methylalkohol ist, u. deren einzelne Glieder um CH_2O, das ist um den Gehalt eines Moleküls Formaldehyd differieren: CH_4O, $C_2H_6O_2$, $C_3H_8O_3$, $C_4H_{10}O_4$ etc. (Revue générale de Chimie pure et appl. **8**. 347. 26/11. 1905. Montpellier.) HÖNIGSBERGER.

William A. Noyes u. **Howard W. Doughty**, *Derivate der Trimethylparakonsäure und der Kampforonsäure.* (Vgl. NOYES, Amer. Chem. J. **33**. 356; C. **1905**. I. 1374.) NOYES u. PATTERSON (Amer. Chem. J. **28**. 228; C. **1902**. II. 1035) haben gezeigt, daſs Trimethylitamalsäurediäthylester bei Einw. von PBr_3 unter Abspaltung von C_2H_5Br in Trimethylparakonsäureäthylester übergeht. Da Trimethylitamalsäurediäthylester u. Trimethylparakonsäureäthylester nahezu denselben C-Gehalt besitzen, und deshalb durch die Analyse zwischen beiden nicht unterschieden werden kann,

haben Vff. den Vers. mit Trimethylitamalsäuredimethylester wiederholt. — *Trimethylitamalsäuredimethylester*, $C_{10}H_{18}O_5$ (s. nebenstehende Formel) wurde durch Einw. von CH_3J auf trimethylitamalsaures Ag erhalten. Gelbes Öl, Kp_{12-14}. 122—127°, Kp_{760}. 261—265°. Mehrfach wiederholte Verss. durch Einw. von HBr oder PBr_3 unter wechselnden Bedingungen die OH-Gruppe des Esters durch Br zu ersetzen, verliefen negativ. Der Ester bleibt entweder unverändert oder es wird, wie beim Diäthylester, unter Abspaltung von CH_3Br Trimethylparakonsäuremethylester gebildet. Verss., durch Einw. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, bezw. Benzoylchlorid ein Acetyl- oder Benzoylderivat zu erhalten, verliefen gleichfalls negativ. Vff. glauben, daß die Reaktionsträgheit der OH-Gruppe durch deren Stellung im Molekül bedingt wird, da unter günstigen Bedingungen ein Acetylderivat des Trimethylitamalsäureanhydrids (vergl. NOYES, l. c.) erhalten worden ist. Verss., das Acetylderivat des Trimethylitamalsäureanhydrids durch aufeinander folgende Einw. von $NaOC_2H_5$ und C_2H_5J in das Acetylderivat des Trimethylitamalsäurediäthylesters überzuführen, schienen zwar in dem gewünschten Sinne zu verlaufen, doch gelang es nicht, ein reines Prod. zu isolieren. Verss., das Anhydrid durch Einw. von k. NaOH zum Na-Salz zu verseifen und dieses durch C_2H_5J in den Diäthylester überzuführen, verliefen ebenfalls negativ.



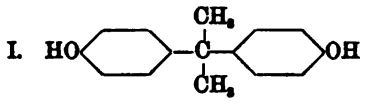
Da es nicht gelang, aus Trimethylparakonsäure Homokampforonsäure zu synthetisieren, wurde versucht, das durch Einw. von Na auf Trimethylbernsteinsäureester entstehende Na-Derivat mit Chloressigsäureester zu Kampforonsäure, bezw. mit β-Jodpropionsäureester zu Homokampforonsäure zu kondensieren. Auch diese Verss. führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

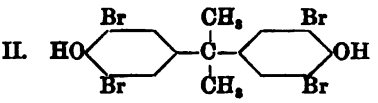
FITTIG u. MILLER (LIEBIGs Ann. **253**. 43) haben durch Kondensation von bernsteinsaurem Na mit wasserfreiem Chloral und Essigsäureanhydrid Trichlormethylparakonsäure u. aus dieser durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ das Ba-Salz der Isocitronensäure erhalten. Vff. versuchten, auf analogem Wege vom trimethylbernsteinsaurem Na ausgehend, zur Trichlortetramethylparakonsäure u. von dieser zur Oxykampforonsäure zu gelangen. Weder mit Chloral, noch mit Parachloral konnten solche Kondensationen bewirkt werden. Entweder wird das Material weitgehend zers., oder die Trimethylbernsteinsäure bleibt unverändert. Bei den Verss. zur Kondensation von trimethylbernsteinsaurem Na mit Essigsäureanhydrid und Chloral, bei denen keine starke Verkohlung eintrat, wurde immer *Chloraldiacetat* (Kp_{20}. 113—115°, Kp_{760}. 222°) erhalten.

Um Vergleichsmaterial für ihre synthetischen Verss. zu erhalten, haben Vff. bei früheren Unterss. aus i-Kampfer dargestellte inaktive Kampforonsäure (vergl. Amer. Chem. J. **27**. 430; C. **1902**. II. 365) nach der von ASCHAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 20; C. **95**. I. 491) bei den aktiven SS. angewandten Methode in inaktive Oxykampforonsäure (Kampforansäure) übergeführt. — *Chlorid der i-Bromanhydrokampforonsäure*, $C_9H_{10}O_4ClBr$. B. 5,1 g i-Kampforonsäure werden im Rohr mit 14,6 g PCl_5 versetzt, bis zur Beendigung der Rk. gelinde erwärmt u. nach Zusatz eines mit 3,75 g Brom gefüllten, mit langer Kapillare versehenen Kügelchens das geschlossene Rohr 6 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Kristalle (aus Ä.), F. 123—126°. Beim Kochen mit W. geht das Chlorid allmählich in Lsg. Der über H_2SO_4 im Vakuum getrocknete Verdampfungsrückstand der wss. Lsg. gibt beim Erhitzen auf ca. 160° (20 mm) rasch W. ab und geht in das *Anhydrid der i-Kampforansäure*, $C_9H_{10}O_5$, über. Weiße, kristallinische M., F. 119—121°, Kp_{20}. 193—194°, wl. in Ä. Aus dem Anhydrid wird durch Kochen mit wenig W. u. Eindampfen der Lsg. auf ein kleines Volumen *i-Kampforansäure* erhalten. Große Pyramiden, F. 190—191° unter teilweiser Sublimation. Wirkt als zweibasische S., da der Laktonring weder beim Kochen mit W., noch durch Alkali aufgespalten wird. Dies entspricht dem

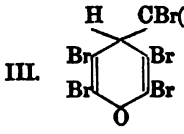
von BREDT (LIEBIGs Ann. **299**. 131; C. **98**. I. 381) bei der aktiven Form beobachteten Verhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1429—35. Nov. [Juni] 1905. Baltimore. JOHN HOPKINS-Univ. Washington. Bur. of. Standards.) ALEXANDER.

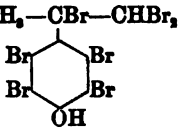
Th. Zincke, *Über die Einwirkung von Brom und von Chlor auf Phenole: Substitutionsprodukte, Pseudobromide und Pseudochloride.* (14. Mitteilung.) **Th. Zincke** u. **M. Grüters**, *Über die Einwirkung von Brom auf p-Diphenoldimethylmethan: Pseudobromide und Chinone des p-Isopropylphenols.* (Vgl. C. **1905**. II. 1422. 1425. 1434.) Da sich Diphenoldimethylmethan in Phenol u. Isopropylphenol spalten läßt, haben die Vff. diese Verb. untersucht, um so Pseudobromide des Isopropylphenols zu erhalten, was auch gelang. Das Tetrabromid des genannten Körpers spaltet sich bei weiterer Bromierung in Tribromphenol und Pseudobromide des gesuchten Phenols.

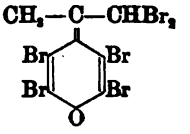
I. 

II. 

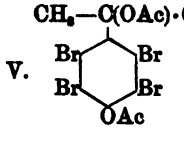
p-Diphenoldimethylmethan (I.). Ein Gemisch von 210 g Phenol, 30 g Aceton und 21 g konz. HCl wird 3 Tage lang auf 40° erwärmt und dann mit 300 ccm 40%ig. Essigsäure verrührt. Farblose Nadeln oder Prismen aus verd. Eg. F. 152 bis 153°; ll. in A., Eg., Ä., Bzl. — *Tetrabrom-p-diphenoldimethylmethan*, $C_{15}H_{12}O_2Br_4$ (II.). Aus voriger Verb. in 5 Tln. Eg. mit 3 Tln. Brom. Prismen oder Spieße aus Eg. F. 162—163°; ll. in Ä., Chlf., Bzl., A.; ll. in Alkali ohne Zers. *Acetylverb.* $C_{19}N_{16}O_4Br_4$. Nadeln aus Eg. F. 169—170°; ll. in h. Eg. u. Bzl., swl. in Ä. u. A. — *Dibromdinitro-p-diphenoldimethylmethan*, $C_{15}H_{12}O_6N_2Br_2$. Aus dem Tetrabromid in Eg. mit festen Natriumnitrit in der Kälte. Gelbe Nadeln. F. 176°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl. Ammoniumsalz u. Alkalisalze sind rot und wl. in W. *Acetylverb.* $C_{19}H_{16}O_6N_2Br_2$. Gelbe Nadeln aus verd. Eg. F. 196—197°.

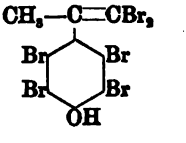
III. 

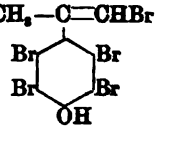
oder 

IV. 

Pseudo-p-tribromisopropyltetrabromphenol (*Pseudoheptabrom-p-isopropylphenol*), $C_9H_6OBr_7$ (III.). Aus vorstehendem Tetrabromid mit Brom ohne Lösungsmittel bei 100°. Das daneben entstehende Tribromphenol wird mit h. Bzn. extrahiert. Nadeln oder Prismen aus Bzl. + Bzn. F. 182—183° unter Zers.; ll. in h. Eg. und h. Bzl., swl. in Ä. Liefert in Aceton mit W. sofort Hexabromchinon. Mit Essigsäureanhydrid in der Kälte entsteht die normale Heptabromacetylverb., in der Hitze eine Pentabromacetylverb. — *Acetylheptabrom-p-isopropylphenol*, $C_{11}H_7O_2Br_7$. Farblose Nadeln aus A. F. 166°; zll. in Eg., Bzl., swl. in A., unl. in Alkali. Liefert mit alkoh. KOH ein Hexabromisopropenylphenol (s. unten). — *p-Dibromisopropylidentetrabromchinon* (*Hexabromisopropylidenchinon*), $C_9H_4OBr_6$ (IV.). Aus dem Heptabromid in 5 Tln. Aceton beim allmählichen Versetzen mit 3 Tln. W. Gelbe Nadeln oder Prismen aus Bzl. + Bzn. F. 185°; ll. in Chlf. und Bzl., swl. in Ä. u. Bzn. — *1-Dibrom-2-acetoxy-p-isopropyltetrabromphenolacetat*, $C_{13}H_{10}O_4Br_6$ (V.). Aus vor-

V. 

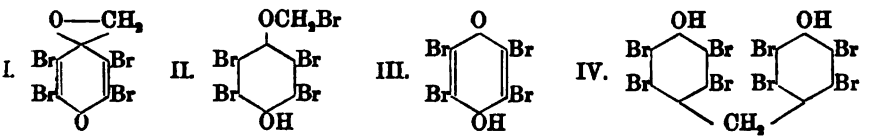
VI. 

VII. 

stehendem Hexabromchinon mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur. Prismen aus verd. A. F. 144—145°; ll. in Bzl. und A., swl. in Bzn. u. Ä. Liefert bei der Verseifung nicht den zugehörigen Phenolalkohol, sondern Hexabromisopropenylphenol. Der zugehörige *Phenolalkohol*, $C_9H_6O_2Br_6$, entsteht in geringer Menge aus dem Chinon in Eg. mit H_2SO_4. Er bildet Nadeln vom F. 114—117° und spaltet sehr leicht W. ab. — *p-Dibromisopropenyltetrabromphenol* (*Hexabrom-p-isopropylenphenol*), $C_9H_4Br_6O$ (VI.). Durch Verseifung des obigen Heptabromacetats in alkoh. Lsg. oder aus dem Chinon mit alkal. Zinnchlorürlsg. in der Kälte. Farblose Nadeln aus Eg. F. 134—135°; ll. in Ä., sll. in A., Eg., Bzl., wl. in Bzn. Na-Salz, wl. in Alkali. Mit HBr in Eg. entsteht wieder das Pseudoheptabromid. *Acetylverb.*, $C_{11}H_6O_2Br_6$. Monokline Prismen aus Bzn. F. 114—115°; sll. in Ä., A., Eg. — *p-Bromisopropenyltetrabromphenol* (*Pentabrom-p-isopropylenphenol*), $C_9H_5OBr_5$ (VII.). Aus Hexabromisopropylidenchinon beim Stehen in Acetonlsg. oder aus dem Hexabromchinon in Eg. beim Erwärmen mit Zinnchlorür. Nadeln aus Eg. F. 88—89°; ll. in h. A., Eg., Bzn. Liefert ein gut kristallisierendes Na-Salz. Mit Brom entsteht das Heptabrompseudobromid zurück. Mit HNO_3 entsteht ein kristall. Prod., das beim Erhitzen Stickoxyde abspaltet. *Acetylverb.*, $C_{11}H_7O_2Br_5$. Monokline Prismen aus Bzn. F. 126—127°; ll. in h. Eg. und A. Entsteht aus dem Heptabrompseudobromid oder Hexabromchinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Bei der Verseifung entsteht das oben beschriebene Bromisopropenyltetrabromphenol. (Liebigs Ann. **343**. 75—99. 4/11. [31/7.] 1905. Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

Th. Zincke u. **K. Böttcher**, *Über Tetrabrom-p-kresolpseudobromid.* (15. Mitteilung.) Die Arbeit bezweckt die weitere Aufklärung von Derivaten des Tetrabrom-p-kresolpseudobromids (Liebigs Ann. **320**. 212; C. **1902**. I. 652). Die Resultate stehen mit denjenigen von Auwers (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 425; C. **1902**. I. 638) in gutem Einklang und zeigen, daſs das Oxyd von der Formel I. bei der Addition von HBr nicht die Sauerstoffbindung, sondern die Kohlenstoffbindung löst und ein Prod. von der Formel II. liefert. Analog wirkt H_2SO_4 unter B. des Chinons III., Acetylbromid etc. Die Formeln der früher beschriebenen Halogenacetylderivate (Liebigs Ann. **320**. 197. 230; C. **1902**. I. 652. 655) sind dementsprechend zu ändern.

Oktobromdiphenolmethan, $C_{13}H_4Br_8O_2$ (IV.). Aus Tetrabrom-p-kresolpseudobromid



beim Lösen in 5%iger Natronlauge und Fällen mit S. oder aus Tetrabrom-p-oxybenzylalkohol beim Erhitzen auf 200°. Nädelchen oder Blättchen aus Tetrachloräthan. F. 280—281°. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_8O_4Br_8$. Nadeln aus Bzl. F. 278—279°. — *Tetrabrom-p-oxybenzylaceton*, $C_{10}H_8O_2Br_4$ (V.). Aus dem Pseudobromid in Acetonlsg. mit Alkali. Entsteht auch aus der folgenden Acetessigesterverb. beim Kochen mit Barytwasser. Farblose Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 175—176°; ll. in Bzl., h. A. und Eg., wl. in Bzn. Na-Salz. Schuppen; ll. in W., wl. in Lauge. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{10}O_3Br_4$. Nadeln aus Bzn. F. 181—182°; zll. in A. und Eg. — *Tetrabrom-p-oxybenzylacetessigester*, $OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus 10 ccm Acetessigester in 50 ccm Bzl. mit 0,5 g Na und 10 g Tetrabrompseudobromid in Bzl. beim Kochen. Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 117—118°; ll. in den meisten Lösungsmitteln.

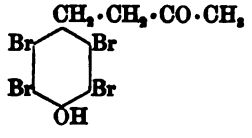
Tetrabrom-p-oxybenzylanilin, $OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Pseudobromid

in 25 Tln. Bzl. mit 2 Mol. Anilin in Bzl.-Lsg. in der Kälte. Weiße Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 120—122°; sll. in Ä., ll. in Eg. und Bzl., l. in Soda u. Alkali. — *Tetrabrom-p-oxybenzylcyanid*, $OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus 10 g Pseudobromid in 100 ccm Aceton mit 5 g KCy in 50 ccm W. + 100 g Aceton beim Stehen. Nadeln aus Eg. F. 214—216°; sll. in h. A., Eg., Bzl. Liefert mit verd. H_2SO_4 die zugehörige S., mit HNO_3 ein Chinol neben Oxalsäure. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_5Br_4O_2N$. Kristalle aus A. F. 183—184°. — *Chinol*, $C_9H_5O_2NBr_4$ (VI.). Aus vorstehendem Cyanid beim Erwärmen mit 4 Tln. HNO_3 (D. 1,51). Gelbliche Nadeln aus Eg. oder Prismen aus Toluol. F. 209—211°; zwl. in Ä., A., Eg., Bzl., swl. in Bzn. — *Tetrabrom-p-oxyphenylessigsäure*, $OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus dem Cyanid beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 (3 : 2) auf 170—180°. Nadeln aus Eg. F. ca. 265° unter Zers.; ll. in A. und Eg. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_6Br_4O_4$. Kristalle aus Eg. F. 250 bis 255°. Na-Salz, wl. in Lauge. — *Methylester*, $C_9H_6Br_4O_3$. Mit Hilfe von HCl dargestellt. Nadeln aus Methylalkohol. F. 220—221°; sll. in h. A. und Eg. Na-Salz, ll. in W., wl. in Lauge. — *Acetylverb.*, Nadeln aus Bzn. F. 159°. — *Säureamid*, $OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Entsteht aus dem Cyanid bei kürzerer Einw. der H_2SO_4. Prismen. Na-Salz; wl. in Lauge. — *Tetrabrom-p-oxybenzylnitrit*, $OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2ONO$. Aus dem Pseudobromid in 10 Tln. Aceton und 0,5 Tln. KNO_2 in 5 Tln. W. Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 143° unter Zers.; ll. in Ä., zwl. in Eg., A., Bzl., swl. in Bzn. Beim Kochen mit CH_3OH u. NaOH geht es in Tetrabrom-p-oxybenzylmethyläther über. — *Acetylverb.*, $C_9H_5O_4NBr_4$. Blättchen aus A. F. 172—173°; ll. in h. A. u. Eg. — *Tetrabrom-p-oxybenzylmerkaptan*, $OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2SH$. Aus dem Pseudobromid mit der dreifachen Menge einer alkoh. NaSH-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Nadeln oder Prismen aus Bzn. F. 152°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl. Liefert beim Erhitzen mit Br und Eg. wieder das Pseudobromid. — *Diacetylverb.*, $C_{11}H_8O_3Br_4S$. Kristalle aus Bzn. F. 132—133°; ll. in Bzl. u. h. A. — *Tetrabrom-p-oxybenzylsulfid*, $(OH \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2)_2S$. Entsteht in geringer Menge neben dem Merkaptan. Kristallpulver. F. ca. 255° unter Zers.; ll. in Alkali.

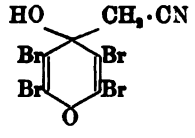
Zur Umwandlung des früher (l. c.) beschriebenen *Pentabromtoluchinols* in das Oxyd (I.) löst man in k. A., versetzt mit überschüssiger Sodalsg. und fällt nach ½ Stde. mit W. Läßt man auf das Pentabromtoluchinol Anilin in der Kälte einwirken, so entsteht anscheinend eine *Verb.* $C_{13}H_9O_2NBr_2$ (VII.). Gelbe Blättchen aus Eg. F. ca. 209° unter Zers.; ll. in A. — *Verb.* $C_7H_3O_2Br_5$ (II.). Aus dem Oxyd (I.) beim Erhitzen mit einer gesättigten Lsg. von HBr in Eg. Weiße Nadeln aus Eg. F. ca. 150—160°. — *Acetylverbindung*, $C_9H_5O_3Br_5$. Durch Kochen der Verb. $C_7H_3O_2Br_5$ mit Essigsäureanhydrid oder direkt aus dem Oxyd mit Acetylbromid u. wenig konz. H_2SO_4. Blätter aus Bzn. F. 144—145°; ll. in Bzl., sll. in A. u. Eg. Erhitzt man das Oxyd mit Eg. u. H_2SO_4, so entstehen Tetrabromchinon u. Tetrabromhydrochinon nebeneinander.

Spaltet man aus dem Tetrabrompseudobromid HBr ab, am besten durch Schütteln der Bzl.-Lsg. mit wasserfreiem Natriumacetat, so entsteht eine Verb., die *Tetrabrommethylenchinon*, $C_7H_2OBr_4$ (VIII.), oder ein Polymeres desselben darstellt. Amorphes,

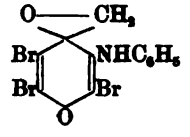
V.



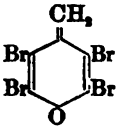
VI.



VII.

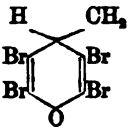


VIII.

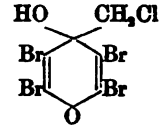


weißes Pulver; swl. in den meisten Lösungsmitteln. Wird durch HNO_3 zu Tetrabrombenzochinon oxydiert. Mit HBr in Eg. entsteht wieder Tetrabrompseudobromid,

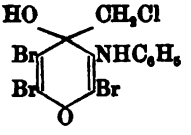
mit Alkali in Acetonlsg. Tetrabrom-p-oxybenzylalkohol u. Tetrabrom-p-oxybenzylaceton. Mit CH_3OH bei 100° entsteht Tetrabrom-p-oxybenzylmethyläther, mit Essigsäureanhydrid Tetrabrom-p-oxybenzyldiacetat. Bei der Einw. von Anilin entsteht neben dem oben beschriebenen, normalen Anilid beim Erwärmen ein *isomeres Anilid*, $C_{13}H_9ONBr_4$. Gelbliche Nadeln aus Bzl. F. 203—204°; wl. in Eg. und A. Vielleicht hat es die Formel IX.

IX. 

Tetrabrom-p-kresolpseudochlorid, $C_7H_3Br_4ClO$, entsteht aus Tetrabrom-p-oxybenzylalkohol mit HCl und verhält sich analog dem Pseudobromid. Nadeln aus Bzn. + Bzl. F. 174°; ll. in Bzl. und h. Eg. — *Acetylverb.*, $C_9H_5O_2Br_4Cl$. Nadeln. F. 180—181°; ll. in A., Eg., Bzl. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat des Tetrabrom-p-oxybenzylalkohols. Kocht man das Pseudochlorid mit Eg. und Natriumacetat, so entsteht anscheinend eine *isomere Form* der *Monoacetylverb.* vom F. 159—160°. — *Tetrabromchlortoluchinol*, $C_7H_3Br_4ClO_2$ (X.). Aus dem Pseudochlorid beim Erwärmen mit 10 Tln. HNO_3. Gelbliche Nadeln aus Bzn. + Bzl. F. 175—176°; zll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Acetylverb.*, $C_9H_5O_3Br_4Cl$. Mit Acetylchlorid dargestellt. Nadeln aus Bzn. F. 154—155°. Mit Alkali oder Soda entsteht das schon beschriebene Oxyd. Mit Anilin entsteht ein *Anilid*, $C_{13}H_9O_2NBr_3Cl$ (XI.). Gelbrote Nadeln aus Toluol. F. 180—181°; ll. in A., zll. in

X. 

XI.

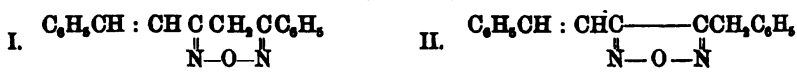
oder: 

Eg., zwl. in Bzl. (Liebigs Ann. **343**. 100—129. 4/11. [31/7.] 1905. Marburg. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

H. Bechhold, *Eigenartiges Verhalten von Hexabromdiresorcin in alkalischer Lösung.* Die genannte Substanz oxydiert sich, in wenig Alkali gel., sehr rasch an der Luft zu einem blauvioletten Farbstoff; in einem Überschuſs von verd. Alkali nimmt sie jedoch keinen Sauerstoff auf. Hierfür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten: entweder man nimmt eine Umlagerung der Enol- in die Ketoform an, oder man erklärt das abweichende Verhalten durch die Oxydationsfähigkeit der eingespaltenen Moleküle. In überschüssigem Alkali sind nur Hexadibromresorcinanionen vorhanden, und diesen fehlt die Fähigkeit, Sauerstoff rasch aufzunehmen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 845—46. 24/11. [3/6.*] 1905. Frankfurt a. M. Vortrag Hauptversammlung d. Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) Sackur.

A. Thiel, A. Schumacher u. **H. Roemer**, *Zur Kenntnis der sauren Funktion des aromatischen Hydroxyls.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Wie Imbert und Astruc (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 35; C. **1900**. I. 370) gezeigt haben, reagiert Salicylsäure bei der Titration einbasisch, p-Oxybenzoesäure zweibasisch, m-Oxybenzoesäure unscharf, aber mehr als einbasisch. Die Vff. ziehen daraus den Schluſs, daſs die gröſsere oder geringere Nähe eines Carboxyls das aromatische Hydroxyl mehr oder weniger an Acidität schwächt. Die Vff. haben nun durch Leitfähigkeitsbestst. gefunden, daſs *Orcylaldehyd* zweibasisch ist u. gefärbte alkal. Lagg. gibt, *Orsellinsäure* sich ebenso verhält, dagegen die isomere *p-Orsellinsäure* (Orcincarbonsäure) einbasisch reagiert und farblose Alkalisalze liefert. Hieraus ist zu schlieſsen, daſs in der p-Orsellinsäure beide Hydroxyle in o-Stellung zum Carboxyl stehen, in der Orsellinsäure aber nur das eine Hydroxyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3860—62. 9/12. [24/10.] 1905. Münster [Westf.]. Univ.-Lab.) Prager.

Gaetano Minunni und **R. Ciusa**, *Neue Untersuchungen über Hydroxylaminderivate der Ketone vom Typus RCH:CHCOCH:CHR.* (Vergl. Vff., Gaz. chim. ital. **34**. II. 373; C. **1905**. I. 91.) Verss., die Konstitution der *Base* $C_{17}H_{18}N_2$ durch Darst. ihrer Oxydationsprodd. sicher zu stellen, ergaben bisher keinen Erfolg. Auch das *Reduktionsprod.*, $C_{17}H_{16}N_2(OH)_2$, bereitet aus dem Disalicylidenacetonhydroxylamin, ergab bei der Oxydation meist harzartige Prodd., nur mit $KMnO_4$ u. H_2SO_4 nach KNORR (LIEBIGS Ann. **279**. 220) wurden ganz geringe Mengen eines kristallinischen *Prod.* erhalten. Das *α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxim* bildet mit $KMnO_4$ oder Amylnitrit in äth. Lsg. eine *Verb.*, der die Formel eines *αα'-Styrylphenylazoxazins* (I.) oder die eines *αα'-Styrylbenzylazoxazols* (II.) zukommt. — Das *β-*



Dibenzalacetonhydroxylaminoxim (vgl. MINUNNI, Gaz. chim. ital. **27**. II. 263; **29**. II. 387; C. **97**. II. 900; **1900**. I. 335, sowie MINUNNI und CARTA-SATTA, Gaz. chim. ital. **29**. II. 404; C. **1900**. I. 336) liefert bei der Reduktion eine *Base*, die von dem Reduktionsprod. der entsprechenden *α*-Verb. vollständig verschieden ist.

Experimenteller Teil. *Bromderivat des α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxims*, $C_{17}H_{18}O_2N_2Br$. B. Zu der bis zum Kochen erhitzten Suspension von 1 g des fein gepulverten Oxims in wenig Chlf. fügt man tropfenweise unter mäfsigem Erwärmen eine verd. Lsg. von Brom in Chlf. bis zur bleibenden Rotfärbung. Aus A. kristallinische weifse M., F. 172° unter Zers., zl. in A. und Methylalkohol, l. in w. Chlf., wl. in Essigester, unl. in W. und Ä. — Oxydation des *α*-Dibenzalacetonhydroxylaminoxims. 4,4 g des letzteren ergaben in sehr wenig konz. HCl mit 1 g $KMnO_4$ in 400 ccm W. unter Kühlung — und ebenso mit Amylnitrit in äth. Lsg. — eine *Verb.* $C_{17}H_{14}ON_2$, aus wss. A. gelbe Kriställchen, bei 165° erweichend, bei 176° unter Zers. schm., l. in fast allen organischen Solvenzien, unl. in W. — Reduktion des *β*-Dibenzalacetonhydroxylaminoxims. Letzteres liefert mit Na und sd. Amylalkohol, wie die isomere *α*-Verb., eine ölige *Base*, wl. in Ä., deren Chlorhydrat ein weifses Pulver, F. 234°, das an der Luft in eine gelbliche, viskose M. übergeht, und deren Pt-Salz gelbrote Prismen, F. 268°, darstellt. Das entsprechende *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{17}N_2(COC_6H_5)$, bildet, aus einem Gemisch von Essigester u. sehr wenig A. umkristallisiert, weifse Nadeln, bei 260° sich schwärzend und bei 290° schm., fast unl. in Ä., Bzl. u. Lg., sll. in A., wl. in CCl_4 und Essigester. — Disalicylidenacetonhydroxylaminoxim und Derivate. B. Bei etwa 3-stdg. Erhitzen einer Lsg. von 20 g des Na-Salzes des *Disalicylidenacetons*, bereitet nach FABINYI (DRP. 110521; C. **1900**. II. 302) mit 9 g Hydroxylaminchlorhydrat in 200 ccm A. wurde, analog wie beim Dibenzalaceton, das *Disalicylidenacetonhydroxylaminoxim*, $C_{17}H_{16}O_2N_2(OH)_2$, erhalten; harte, farblose Prismen, F. 207° unter Zers., swl. in Bzl., Ä., Essigester, unl. in W. und Lg., wl. in A., l. in KOH und HCl; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich blutrot. — Liefert ein *Tetrabenzoylderivat*, $C_{17}H_{14}O_4N_2(COC_6H_5)_4$, aus A. feine, harte Kristalle, F. 135°, l. in A., wl. in Ä., Essigester u. Bzl., unl. in Lg., und bei der Reduktion mit Na und sd. Amylalkohol das *Prod.* $C_{17}H_{16}N_2(OH)_2$, aus A. weifse Blättchen, F. 191° unter Zers., wl. in k., ll. in w. A., swl. in k. Ä., w. Bzl., ll. in w. Essigester, unl. in Lg., sll. in Essigsäure, HCl, H_2SO_4 und KOH. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 420—24. [5/11.* 1905.] Sassari. Chem. pharmaceut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

K. Sławiński, *Über die Struktur der bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Kampfen erhaltenen Produkte* Bei der *Einw. von unterchloriger Säure auf Kampfen* entsteht ein Gemisch von Verbb., das sich durch Dest. unter vermindertem Drucke in einen flüssigen und einen festen Anteil zerlegen läfst. Das

fl. Prod., Kp_{25}. 97—99° nach wiederholter Fraktionierung, entspricht in seiner Zus. der Formel $C_{10}H_{15}Cl$, ist aber ein Gemisch, dessen Bestandteile sich durch fraktionierte Dest. nicht isolieren lassen. Das feste Reaktionsprod. besteht aus den beiden *Verbb.* $C_{10}H_{16}Cl_2$ und $C_{10}H_{16}\cdot HClO$, die wohl oberflächlich durch Kristallisation aus Methylalkohol getrennt — die erste ist darin schwerer, die andere ll. —, aber dadurch nicht völlig rein erhalten werden können. Erhitzt man das Gemisch von $C_{10}H_{16}Cl_2$ und $C_{10}H_{16}\cdot HClO$ 2 Stdn. lang mit 20%iger KOH, so bleibt die Verb. $C_{10}H_{16}Cl_2$, F. 139—140°, unverändert, während $C_{10}H_{16}\cdot HClO$ in einen fl. Körper übergeht. Dieser gibt eine kristallin. Bisulfitdoppelverb., aus der sich eine *Verb.* $C_{10}H_{16}O$, Kp_{12}. 82—84° (in H-Atmosphäre), D^0_0. 0,9571, D^{15}_0. 0,9284, abscheiden läſst. Unter gewöhnlichem Drucke sd. sie bei 208—210°, verwandelt sich aber in der Vorlage alsbald in eine feste Säure $C_{10}H_{16}O_2$, F. 118°. Dieselbe S. entsteht, wenn man die Verb. $C_{10}H_{16}O$ mit NaOH erhitzt oder sie bei Ggw. von W. durch atmosphärischen O oxydiert; sie ist identisch mit der *Isokampfenilansäure* BREDTS. Die Verbindung $C_{10}H_{16}O$ ist isomer mit dem Kampfenilanaldehyd, weshalb Vf. sie *Isokampfenilanaldehyd* nennt; die Isomerie dieser beiden Aldehyde ist von derselben Art, wie diejenige der Pinolglykole, nämlich cis-cis-trans.

Aus dem Gemisch von $C_{10}H_{16}Cl_2$ u. $C_{10}H_{16}\cdot HClO$ erhält man neben der Verb. $C_{10}H_{15}Cl$ das *Acetat des Chlorhydrins* $C_{10}H_{16}\cdot HClO$, F. 52,5°, wenn man es 6 Stdn. lang mit Acetanhydrid auf 140° erhitzt. Dieses Acetat liefert beim Verseifen ein *Oxyd* $C_{10}H_{16}O$, Kp_{20}. 99—100,5°, D^0_0. 0,9372, D^{15}_0. 0,9254, das mit $NaHSO_3$ eine kristallisierte Doppelverb. eingeht, aus der sich der fl. Isokampfenilanaldehyd abscheiden läſst.

Was nun die Struktur dieser Verbb. angeht, so hält Vf. die Verb. $C_{10}H_{16}\cdot HClO$ zweifellos für ein Derivat des Kampfens (*Chlorhydrin des Kampfenglykols*), entstanden durch Anlagerung von HClO an die Doppelbindung des Kampfens. Da der Körper $C_{10}H_{16}Cl_2$ durch Einw. von Ag-Acetat in den Essigester des Chlorhydrins, F. 52,5°, überführbar ist, so ergibt sich daraus einmal, daſs auch er ein Chlorderivat des Kampfens sein muſs, u. zweitens, daſs die Anlagerung von HClO an das Kampfen in der Weise erfolgt, daſs die OH-Gruppe an das tertiäre C-Atom zu stehen kommt. Diesen beiden Verbb. wären also die Formeln I. und II. zu geben.

Die bei der Einw. von HClO auf Kampfen gleichfalls entstehenden Verbb. $C_{10}H_{15}Cl$ sind nach Ansicht des Vfs. keine primären, sondern sekundäre Reaktionsprodd., entstanden entweder durch H_2O-Abspaltung aus $C_{10}H_{16}\cdot HClO$, resp. durch HCl-Abgabe aus $C_{10}H_{16}Cl_2$. Es liegen in ihnen drei Isomere vor, ein *Monochlorkampfen* (III.), ein *Monochlorcyklen* (IV.) u. eine Monochlorverb. noch unbekannter Struktur. Vf. schlieſst dies aus den Ergebnissen verschiedener Rkk., nämlich der Reduktion der Chlorverbb. $C_{10}H_{15}Cl$ mittels Na und A. — dabei bleibt ein Teil der Cl-Verbb. unverändert, der andere liefert Cyklen u. Kampfen, letzteres nachgewiesen durch seine Oxydationsprodd. Kampfenilon u. Kampfenilsäure —, der Oxydation mittels $KMnO_4$ — auch hierbei bleibt ein in alkoh. Lsg. mit $AgNO_3$ nicht reagierender Teil, D^0_0. 1,0498, D^{17}_0. 1,0347, unverändert, der andere liefert Kampfenilon, sehr geringe Mengen eines nicht flüchtigen, neutralen Prod., F. 205°, Dehydrokampfenilsäure u. Kampfenilsäure —, der Einw. von Na-Acetat bei 140° —

I. $(CH_3)_2\cdot C$——CH—CH_2 / CH_2 / $ClH_2C\cdot C(OH)CH$—CH_2

II. $(CH_3)_2\cdot C$——CH—CH_2 / CH_2 / $ClH_2C\cdot CCl\cdot CH$—CH_2

III. $(CH_3)_2\cdot C$—CH—CH_2 / CH_2 / $ClHC:C$—CH—CH_2

IV. $H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH$—$CH_2$ / CH_2 / $ClH_2C\cdot C$——CH—CH_2

das dabei entstehende Estergemisch, Kp_{12}. 106—110°, gibt beim Verseifen ein Gemisch kristallisierter Alkohole $C_{10}H_{18}O$, F. 45—50°, das beim Oxydieren mit $KMnO_4$ neben sehr wenig Dehydrokampfenilsäure u. einer fl. S. zwei neutrale Verbb. vom F. 205—207°, resp. 150° liefert —, sowie schliefslich der Einw. von Essigsäure bei Ggw. von H_2SO_4 auf den in alkoh. Lsg. nicht mit $AgNO_3$ reagierenden Anteil der Chlorverbb., wobei, analog der B. von Isoborneol aus Kampfen und Cyklen, der Ester des Chlorhydrins erhalten wird. Aus letzterem Ergebnis zieht Vf. den Schluſs, daſs Kampfen und Isoborneol gleiche Struktur haben müssen. (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 491—500. [5/6.* 1905.].) HELLE.

A. Haller u. **Padova**, *Über die Benzylidenderivate des Anthrons oder Anthranols.* Das Anthranol, $C_{14}H_{10}O$, vermag sich in Pyridinlsg. unter dem Einfluſs von Piperidin mit Benz-, Anis- und m-Nitrobenzaldehyd zu kondensieren. — *Benzylidenanthron*, $CO<(C_6H_4)_2>C:CH\cdot C_6H_5$, durch 6-stdg. Erhitzen von 17,5 g Anthranol, 9,5 g Benzaldehyd, 60 ccm Pyridin und 30 Tropfen Piperidin am Rückfluſskühler, Eintragen der h. Reaktionsfl. in verd. HCl (2 Vol. kons. S. + 1 Vol. W.), Behandeln der abgeschiedenen M. mit 200 ccm Aceton, wobei 3 g Anthrachinon ungel. bleiben, Ausfällen der Acetonlsg. durch 200 ccm Eiswasser und Umkristallisieren des Prod. aus A. Ausbeute 36%. Gelbe Nadeln, F. 126—127°, l. in A., Chlf., Bzl., unl. in Lg. Als Nebenprod. entsteht in geringer Menge eine Verb. vom F. 233—236°, die wahrscheinlich mit dem Dianthranol von DIMROTH identisch ist. — *p-Methoxybenzylidenanthron* (*Anisylidenanthron*), $CO<(C_6H_4)_2>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$, hellgelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 140,5—141,5°, weniger leicht l. in A., Eg., Chlf., Essigester und Bzl. als die vorhergehende Verb., unl. in Lg.; Ausbeute 22%. — *m-Nitrobenzylidenanthron*, $CO<(C_6H_4)_2>C:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, Kristalle aus Bzl., F. 165,5 bis 166,5°, ziemlich leicht l. in h. Chlf., Bzl., Eg. und Pyridin, wl. in A. und Holzgeist, unl. in Lg. und PAe.

Die Verb. $C_{14}H_{10}O$ ist also eine tautomere Verb., da sie sich unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen nicht wie das Anthranol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \|\\ COH\end{matrix}>C_6H_4$, sondern wie dessen Isomeres, das Anthron, $CO<(C_6H_4)_2>CH_2$, verhält. Das Anthranol eignet sich daher sehr zur Darst. von Verbb. vom Typus des Benzylidenanthrons, Verbb., die sonst nur mit Hilfe der Haloidester der entsprechenden Alkohole zu erhalten wären. — Die Abspaltung von W. aus dem Benzyloxanthranol zwecks Darst. von Benzylidenanthron gelingt leicht durch Einleiten von HCl-Gas in die 100° h. Eg.-Lsg. der erstgenannten Verb. Die Darst. des *Benzyloxanthranols* läſst sich auch durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Anthrachinon ausführen. Man erhitzt ein Gemisch von 104 g Anthrachinon, 25 g Mg, 125 g Benzylchlorid und 5 l Ä. 30 Stunden am Rückfluſskühler und zers. die Reaktionsmasse nach dem Entfernen des Ä. durch Eiswasser. Weiſse Kristalle aus Holzgeist, F. 146°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 857—61. [27/11.* 1905.]) DÜSTERBEHN.

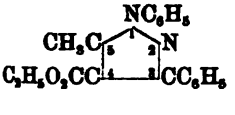
Brissemoret und **R. Combes**, *Über das Juglon.* Entgegen der bisher geltenden Ansicht ist das Juglon in allen grünen Organen des Nuſsbaumes, in den Blättern, Zweigen und der Fruchtschale, präformiert enthalten. Bringt man das unverletzte Organ sogleich in Chlf., so löst sich das Juglon im Laufe einiger Stunden mit goldgelber Farbe. Verd. man diese Lsg. mit dem gleichen Vol. PAe., stellt sie 24 Stunden beiseite, filtriert und dunstet sie ein, so kristallisiert das Juglon in rotgelben Nadeln. — Die Verbreitung des Juglons in der Familie der Juglandeen ist eine sehr groſse; gefunden wurde es in Juglans regia, J. nigra, J. cinerea, Carya olivaeformis und Pterocarya caucasica. Mit Hilfe von wässeriger NH_3

und verdünnter Kupferacetatlsg. liefs sich das Juglon nachweisen im Bast der Zweige von Juglans regia, J. nigra, J. cinerea und Pterocarya caucasica; es fehlt dagegen in den Zweigen von Carya olivaeformis, C. amara und C. porcina. Beim Trocknen der Zweige verschwindet das Juglon nicht. In den Blättern findet sich das Juglon im Parenchymgewebe, und zwar bei Juglans regia, J. nigra, Pterocarya caucasica und Carya olivaeformis, es fehlte dagegen in den Blättern von Carya amara und C. porcina. Beim Trocknen der Blätter verschwindet das Juglon. Das Mesocarpium der Früchte von Juglans regia und J. nigra erwies sich ebenfalls als juglonhaltig, während die Früchte von Caria porcina u. C. amara frei von Juglon waren. Beim Trocknen der Fruchtschale verschwindet das Juglon. In der Wurzel von Juglans regia findet sich das Juglon im Bast, vor allem im Rindenparenchym.

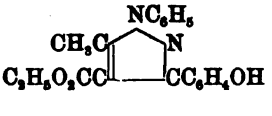
Ebenso wie die Rinde von Juglans cinerea ihre abführende Wirkg. dem Juglon verdankt, ist letzteres auch an der hautrötenden Wrkg. der frischen Wurzelrinde des Nufsbaumes beteiligt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 838—40. [20/11*. 1905].)
DÜSTERBEHN.

Gaëtano Minunni, *Neue allgemeine Methode zur Synthese der Derivate des Pyrasols.* Mitbearbeitet von **Vassallo, Ciusa** und **Lazzarini**. Bei früheren Verss. erhielt Vf. bei 3stünd. Erhitzen von 5 g Benzalphenylhydrazon und 5 g Acetessigester im Paraffinbade bei 195—205° eine *Verbindung*, F. 140°. Auch später gewann Vf. bei Anwendung desselben Acetessigesters eine Verb. wohl der Formel $C_{21}H_{16}O_2N_2$, aus A. glänzende Blättchen, F. 140—140,5°, unl. in W., l. in A., Ä., Lg., Amylalkohol, sll. in Essigester, Bzl. und Chlf., unl. in konz. HCl, ll. in konz. H_2SO_4 unter Rotfärbung; geht beim Erhitzen mit konz. KOH-Lsg. in eine weifse *Verb.*, aus A. Kristalle, F. 112—113°, und mit Brom in Chlf.-Lsg. in eine weifse *Verb.*, aus A. lange, weifse Nadeln, enthaltend 20,5% Br, F. 160°, über. Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Benzollsg. 305 und 308, ber. für $C_{21}H_{16}O_2N_2$ 328. Bei Anwendung eines anderes Acetessigesters, der aber aus derselben Fabrik stammte, liefs sich die Verb., F. 140°, nicht gewinnen. Überhaupt war das Benzalphenylhydrazon ebenso wie die Hydrazone anderer Aldehyde (m-, p-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, p-Tolylhydrazon des Benzaldehyds) nicht direkt in Rk. mit dem Acetessigester zu bringen, dagegen geht in allen diesen Fällen die Kondensation glatt bei Ggw. von Chlorzink vor sich. So liefert Benzalphenylhydrazon mit Acetessigester u. $ZnCl_2$ bei 130—135° den bereits durch KNORR u. BLANK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 932) beschriebenen *Äthylester* der *5-Methyl-1,3-diphenylpyrasol-4-carbonsäure* (Formel I.), der zur entsprechenden S., F. 194°, verseift wurde. Ganz analog verläuft auch die Kondensation von Salicylhydrazon bei Ggw. von $ZnCl_2$ mit Acetessigester, indem zunächst unter Austritt von $H_2O + H_2$ die Verb. der Formel II. entsteht, die unter Abspaltung von 1 Mol. C_2H_5OH das *Lakton* der

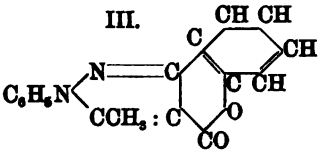
I.



II.



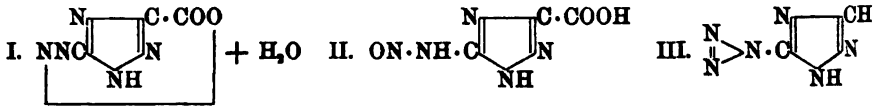
III.



5-Methyl-1-phenyl-3-oxyphenylpyrasol-4-carbonsäure ergibt. Mit alkoh. KOH liefert das Lakton die freie S., die beim Erhitzen oder bei Einw. von Säurechloriden leicht das Lakton zurückbildet. — Die Phenylhydrazone von m- u. p-Nitrobenzaldehyd bilden analog mit Acetessigester die *Äthylester* der *5-Methyl-1-phenyl-3-(m- oder p-)nitrophenylpyrasol-4-carbonsäure.* — Die angegebene Kondensationsmethode, die vor dem KNORR-BLANKschen Verf. den Vorzug der allgemeinen Anwendbarkeit

und leichteren Durchführbarkeit hat, will Vf. auch auf andere Alkylacetessigester und Ketonsäuren ausdehnen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 414—20. [5/11.* 1905.] Sassari. Chem. pharmaceut. u. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

W. Manchot u. R. Noll, *Über Derivate des Triazols.* Für die *Diazotriazolcarbonsäure*, $C_3H_3N_5O_3$, ist früher (THIELE, MANCHOT, LIEBIGs Ann. **303**. 33; C. **98**. II. 1257) die Konstitution I. eines inneren Anhydrids angenommen worden. Diese Formel kann nicht richtig sein, weil auch der Ester der Amidotriazolcarbonsäure eine analoge Diazoverb. liefert, bei der eine solche Anhydridbildung ausgeschlossen ist. Nach allen Eigenschaften halten die Vff. jetzt die Formel II. für die



richtige. Mit den Halogenwasserstoffen entstehen die entsprechenden Halogentriazole. Aus diesen läßt sich durch NaOH kein Halogen abspalten, wohl aber bei der Brom- und Jodverb. mit nascierendem Wasserstoff. Die Halogen- u. Hydroxytriazole lassen sich nicht bromieren, doch läßt sich das Hydroxytriazol nitrieren. Aus Brom- und Jodtriazol entsteht mit HNO_3 Triazolnitrat und Halogen. Die bei den Triazolen ausgeprägte Tendenz, an Kohlenstoff gebundene größere Gruppen oder Atome abzustoßen, versuchen die Vff. aus der räumlichen Lagerung der Atome zu erklären. Bei der Reduktion liefert die Diazotriazolcarbonsäure unter CO_2-Abspaltung Triazylhydrazin, und dieses mit HNO_2 Triazylazimid (III.).

Die Darst. der *Diazotriazolcarbonsäure* (II.) geschieht am besten folgendermaßen. 12 g amidotriazolcarbonsaures Na werden in 200 ccm W. + 45 ccm konz. HCl gelöst und bei —3 bis —4° mit einer Lsg. von 12 g $NaNO_2$ versetzt. Die trockne S. zers. sich beim Reiben unter heftigem Knall. — *Diazotriazolcarbonsäureäthylester*, $C_5N_5O_2H_7$ (Konstitution analog II.). Aus 1,5 g Aminotriazolcarbonsäureester in verd. HCl und 0,7 g $NaNO_2$. Etwas explosiver als die S. Für das schon früher (l. c.) beschriebene *Chlortriasol* ist nachzutragen, daß bei ihm weder durch nascierenden Wasserstoff, noch durch HNO_2 Cl-Abspaltung eintritt (vgl. unten). — *Bromtriasol*, $C_2N_3H_2Br$ (IV.). 6 g Diazosäure werden mit wenig W. angerührt und mit 20 ccm rauchender HBr übergossen. Säulen aus Bzl. oder W., F. 188—189°, ll. in W., l. in Bzl. u. Ä. Liefert mit Natriumamalgam Triazol. Gibt mit $AgNO_3$

einen weißen, mit Kupferacetat einen hellblauen Nd. Die Diazotriazolcarbonsäure setzt aus Jodkaliumlsg. Jod in Freiheit und liefert Triazol u. *Jodtriazol*, $C_2H_2N_3J$. Weiße Nadeln aus W. oder Essigester, F. 208° unter Jodabscheidung, ll. in A. u. W., zwl. in Essigester, swl. in Ä., Bzl., Chlf. Gibt mit $AgNO_3$ einen weißen, mit Kupferacetat einen hellblauen Nd. Mit Natriumamalgam entsteht Triazol. — *Oxytriasolcarbonsäure*, deren B. schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2444; C. **98**. II. 1050) beschrieben worden ist, entsteht auch aus der Diazosäure mit Eg. Zuerst entsteht die orangerote, wasserfreie S., deren Nadeln allmählich in die Kristalle der wasserhaltigen Säure übergehen. Reduziert man Diazotriazolcarbonsäure in einer Kältemischung mit Zinnchlortür und HCl, so entsteht *Triazylhydrazin* (V.). Das Chlorhydrat $C_2N_3H_3Cl$ bildet weiße Nadeln vom F. 224°; sll. in W. Wird aus der

Lsg. durch absol. A. gefällt, wl. in verd. A., Essigester, Bzl. und Chlf. — Pikrat, $C_9H_9N_6O_7$. Hellgelbe, glänzende Nadeln aus W., F. 165°. — *Benzaltriazylhydrazon*, $C_9H_9N_3$. Nadeln aus sehr verd. A., F. 225,5—226°, ll. in A., swl. in W., zwl. in Bzl. u. Ä. — *Salicyltriazylhydrazon*, $C_9H_9N_3O$. F. 259°, ziemlich leicht zersetzlich, ll. in W., wl. in A. — *Acetophenontriacylhydrazon*, $C_{10}N_5H_{11}$. Kleine Tafeln aus sehr verd. A., F. 276°. — *Acetontriazylhydrazon*, F. 216°. — *Triazylazimid* (III.), $C_3H_3N_6$. Aus dem salzsauren Hydrazin in verd. HCl mit $NaNO_2$ in einer Kältemischung. Kristalle aus Bzl., F. 121—122°, ll. in A. und W., swl. in Chlf. u. Bzl. $AgNO_3$ gibt ein explosives Silbersalz.

Oxynitrotriazol (VI.), $C_2N_4H_2O_3$, entsteht, wenn man Oxytriazol mit rauchender HNO_3 übergießt. Kristalle aus Essigester. Zers. sich bei ca. 250°, ohne zu schm., ll. in A., W. und Eg., swl. in Ä., Chlf., Bzl. — Ag-Salz, $C_2N_4HO_3Ag$, hellgelber, krist. Nd., lichtbeständig. Verpufft beim Erhitzen. — *Aminooxytriazol* (VII.). Aus 2,6 g Oxynitrotriazol durch Reduktion mit 6 g Sn u. 120 ccm konz. HCl. — Chlorhydrat, $C_2N_4H_5OCl$. Kristalle vom F. 196°, ll. in W. u. A., wl. in Chlf. u. Bzl. — Silbersalz. Rot. Zers. sich beim Erwärmen unter Silberspiegelbildung. — Pikrat, $C_8N_7H_7O_8$. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 204°, ll. in W. u. A., swl. in Bzl. (LIEBIGs Ann. **343**. 1—27. 4/11. [28/9.] 1905. Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Ernst Schmidt, *Über das Skopolamin und Skopolin*. Nachdem durch die Arbeiten WILLSTÄTTERS über das Tropin die von EYKMAN aufgestellte Skopolinformel sehr zweifelhaft geworden war, versuchte Vf. zunächst, und zwar ohne Erfolg, die Ggw. einer CO-Gruppe im Skopolin nachzuweisen. Es gelang weder, das Skopolin mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Aminoguanidin in Rk. zu bringen, noch eine event. vorhandene CO-Gruppe zur CHOH-Gruppe zu reduzieren, noch durch Einw. von Benzaldehyd ein Dibenzalscopolin zu erhalten. Bei der Verarbeitung dieser Reaktionsprodd. erhielt Vf. bisweilen Skopolingold- und -platindoppelsalze, die in Aussehen und Zus. von den gewöhnlichen Gold- und Platindoppelsalzen abwichen. $C_8H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$, glänzende, blättrige Kristalle, bezw. beim langsamen Verdunsten der Lsg. große, rhombische Tafeln, F. 225—226°. $(C_8H_{13}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbe, wasserfreie Prismen, F. 228°.

Bei der erschöpfenden Methylierung des Skopolins stieß Vf. auf ein von LUBOLD seinerzeit (Arch. der Pharm. **236**. 11; C. **98**. I. 1194) nicht beobachtetes *Methylskopolin*, welches beim langsamen Verdunsten der äth. Lsg. des dickflüssigen Methylskopolins in farblosen Nadeln vom F. 69—70° auskristallisierte; $C_9H_{15}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, glänzende, federbartartige Kristalle, F. 154°.

Wird *Skopoligenin*, gemengt mit der 15—20-fachen Menge Zinkstaub, in einer H-Atmosphäre der trocknen Dest. unterworfen, so treten anscheinend die gleichen Zersetzungsprodd., brennbare, Bromwasser entfärbende KW-stoffe u. Pyridin, auf, wie beim Tropigenin.

Wird eine Lsg. von Skopolin in Chlf. mit einer ebensolchen Lsg. von Brom versetzt, so resultiert Skopolinhydrobromid. Wird zerriebenes Skopolin unter einer Glasglocke der Einw. von überschüssigem Bromdampf ausgesetzt, so entsteht in der Hauptsache ein Gemisch von Skopolin- u. Skopoligeninhydrobromid. Durch 6-stdg. Erhitzen von 2 g Skopolin mit 5 ccm W. u. 2 ccm Brom im Rohr im Wasserbade wird Skopoligeninhydrobromid, Skopolinhydrobromid und anscheinend ein Bromsubstitutionsprod. des Skopolins, farblose Kristalle aus A., F. 110—113°, erhalten. — Wird Skopolin mit der vierfachen Menge HJ, D. 1,9, und etwas rotem P 3—4 Stunden auf ca. 150° erhitzt, so bildet sich neben Skopolinhydrojodid das Hydrojodid des *Hydrojodskopolins*, $C_8H_{14}O_2NJ \cdot HJ$, farblose, zwl. Kristalle aus W., F. 196°. Wurde jedoch die Einw. der HJ bei 190—200° vorgenommen, so entstand neben einem petroleumartig riechenden KW-stoff u. Methylamin *Hydroskopolidin*, $C_8H_{15}N$,

eine flüchtige, stark narkotisch riechende Base, die mit dem Hydrotropidin eine gewisse Ähnlichkeit hat, mit demselben aber nicht identisch zu sein scheint. $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, rotgelbe, durchsichtige Prismen. $C_8H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe, federbartartige Kristalle, F. 204—206°, zwl. in k. W. — Wird Skopolin mit der vierfachen Menge bei 0° gesättigter HBr 6 Stdn. auf 130° erhitzt, so entsteht das analoge Hydrobromid des *Hydroskopolinbromids*, $C_8H_{14}O_2NBr \cdot HBr$, farblose, säulen- oder tafelförmige Kristalle aus verd. A., F. 202° unter Zers., zwl. in W. und A. Durch 2-stdg. Kochen dieses Hydrobromids mit Essigsäureanhydrid wurde ein Diacetylderivat erhalten; $C_8H_{13}O_2N(C_2H_3O)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, goldgelbe, tafelförmige, durchsichtige Kristalle aus A., F. 187°. Durch die Einw. des HBr ist also in dem Mol. des Skopolins eine zweite Hydroxylgruppe gebildet worden. Durch Reduktion des Hydroskopolinbromids mittels Zn u. verd. H_2SO_4 entsteht *Hydroskopolin*; $C_8H_{13}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, lange, häufig zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 200—201°, sll. in W. Acetylderivat, $C_8H_{13}O_2N(C_2H_3O)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe, durchscheinende Warzen oder Blättchen aus verd. A., F. 184—185°. Benzoylderivat, $C_8H_{13}O_2N(C_7H_5O)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, gelbe, durchsichtige, warzenförmige Gebilde aus A., F. 200—201°.

Durch 5-stdg. Erhitzen des Hydrobromids des Hydroskopolinbromids mit der 10-fachen Menge 5%ig. HCl auf 190° wird Skopolin unter Abspaltung von HBr regeneriert. Durch Einw. von PBr_3 auf das genannte Hydrobromid u. Reduktion des entstandenen Tribromids durch Zn und verd. H_2SO_4 erhielt Vf. in geringer Menge eine anscheinend mit dem oben beschriebenen Hydroskopolidin, $C_8H_{15}N$, identische Verb. — In Berührung mit der 10-fachen Menge 30%ig. H_2O_2 geht das Skopolin im Laufe einiger Tage in ein wenig beständiges *Oxyd*, $C_8H_{13}O_3N$, über; farblose, kompakte, zum Teil tafelförmige Kristalle, F. 122° unter Gasentw., ll. in W., schwerer in Ä., macht aus KJ-Lsg. Jod frei, oxydiert SO_2 momentan zu H_2SO_4. $C_8H_{13}O_3N \cdot HCl$, Nadeln, die sich bei 120° rot färben, bei 132—135° unter Aufschäumen schm. — Bei der Oxydation mittels CrO_3 in schwefelsaurer Lsg. auf dem Wasserbade liefert das Skopolin neben CO_2 und Methylamin Skopoligenin und *Pyridinmethylchlorid*, $C_5H_5N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, nadelförmige, schwach glänzende Kristalle, F. 250—251°, kaum l. in k. W. $(C_5H_5N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, tafelförmige Kristalle, F. 210—212°. (Arch. der Pharm. **243**. 559—83. 6/11. u. 28/11. 1905. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Steudel, *Zur Kenntnis der Thymusnukleïnsäuren.* III. Mitteilung. In früheren Versa. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 165 und **43**. 402; C. **1904**. II. 662 und **1905**. I. 554) hat Vf. gefunden, daſs bei der Hydrolyse der Nukleïnsäuren reichlich Pyrimidinbasen entstehen. Bei deren nahen Beziehungen zu den Purinkörpern ist mehrfach die Ansicht ausgesprochen, daſs die Pyrimidine sekundär bei der Spaltung aus den Purinen hervorgingen. Solch eine Entstehung hat sich aber direkt nie nachweisen lassen. Vf. hat nun α-Thymusnukleïnsäure so energisch mit H_2SO_4 gespalten, daſs alle Purinkörper zerstört wurden, aber dabei keine Vermehrung der Pyrimidinfraktion konstatieren können.

Vf. macht noch darauf aufmerksam, daſs die bisher von SCHMIEDEBERG angegebene Formel der Thymusnukleïnsäure, $C_{40}H_{56}N_{14}O_{36}P_4$, insofern den Tatsachen Gewalt antut, als die Unterbringung der bekannten Spaltungsprodd. in derselben unmöglich ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 332—36. 20/11. [2/10.] 1905. Heidelberg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

Berthelot, *Untersuchungen über die in den Geweben lebender Pflanzen enthaltenen unlöslichen Alkaliverbindungen.* I. Versuche über Gramineen. Ana-

lysen verschiedener Arten von Festuca ergaben 72,2% in W. unl. und 27,8% l. Teile. Auf 100 Teile organische Substanz kamen 23,3 Asche (5,95 K_2O, 2,56 CaO, 5,38 SiO_2, 0,76 Tonerde, Phosphor u. ähnl., 8,65 Kohlensäure u. verschiedene Verbb.) bei dem l. Bestandteil; bei dem unl. Teil 4,21 Asche (0,13 K_2O, 0,62 CaO, 2,31 SiO_2, 0,41 Tonerde, Phosphor etc., 0,74 Kohlensäure u. verschiedene Verbb.). Die Zus. der organischen Substanz war sowohl bei dem l. wie beim unl. Teil übereinstimmend und entsprach nahezu der Formel $C_{24}(H_2O)_{15}H_7N$. — Wurde der unl. Teil 1. mit einer verd. Lsg. von K-Acetat, 2. mit einer von Ca-Acetat teils in der Kälte, teils in der Wärme behandelt, so konnte im 1. Falle bedeutende Zunahme des unl. K_2O (etwa um die Hälfte des schon vorhandenen) u. des l. CaO (etwa um $^1/_3$ des CaO im unl. Teil) konstatiert werden; im 2. Fall verlor die organische Substanz fast $^3/_4$ ihres K_2O, während sie eine ungefähr äquivalente Menge CaO fixierte.

II. Versuche über Holzkohle. Auf 100 g der sorgfältig ausgelaugten Substanz kamen 1,61 g Asche (0,083 g SiO_2, 0,679 g CaO, 0,156 g K_2O, 0,792 g Fe, Tonerde etc.). Nach Behandlung von 10 g bei 110° getrockneter Holzkohle mit verd. HCl in der Kälte wie in der Wärme blieb ein unl. Rückstand (9,86, bezw. 9,82 g) mit 1,6 g Asche; diese enthielt 0,085 g SiO_2, 0,0276 g K_2O, 0,2 g CaO bei Maceration in der Kälte, 0,084 g SiO_2, 0,018 g K_2O, 0,004 g CaO bei Behandlung in der Wärme. Die Beobachtungen zeigen die Anwesenheit von unl. K-Verbb. von Säuren, wie sie in den Huminsubstanzen u. lebenden Pflanzen enthalten sind, die sogar der Einw. der starken Mineralsäuren widerstehen. — Wurde mit verd. HCl und mit W. gründlich gewaschene und getrocknete Holzkohle mit K-Acetat und Ca-Acetat teils in der Kälte, teils in der Wärme behandelt und der unl. Teil analysiert, so konnte nach Einw. von K-Acetat eine Vermehrung des unl. K_2O (in der Kälte um die Hälfte, bei Maceration in der Wärme weniger, aber doch nachweisbar) konstatiert werden, neben einer Zunahme des l. CaO. Mit Ca-Acetat hingegen wird ein Teil des K_2O l., des CaO unl.

Die Resultate, die den allgemeinen Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes entsprechen, stimmen auch mit den bei abgestorbenen Blättern und frischem Heu gefundenen überein (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 433; C. **1905**. II. 1282). (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 793—802. 20/11.* 1905.) ROna.

Paul Requier, *Über die Gegenwart von Saccharose in der Scammoniawurzel.* In den Waschwässern des aus 1 kg trockner Scammoniawurzel dargestellten Scammonins (J. Pharm. Chim. [6] **20**. 148; C. **1904**. II. 1226) konnte Vf. 5 g Saccharose isolieren und die Ggw. von 33,60 g dieses Zuckers nachweisen. (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 435—38. 16/11. 1905.) DÜSTERBEHN.

Paul Requier, *Über die Gegenwart von Saccharose in der frischen Scammoniawurzel.* (Vgl. vorsteh. Ref.) In 100 g frischer Wurzel fand Vf. 0,745 g reduzierende Zucker, ausgedrückt als Glucose, und 1,872 g Saccharose. Da die frische Wurzel bei 105° 72,45% W. verlor, so entsprechen die beiden Werte, auf getrocknete Wurzel berechnet, 2,707% Glucose und 6,802% Saccharose. Die frische Wurzel enthält also bedeutend mehr Saccharose als die trockne. Da der wss. Auszug der frischen Wurzel eine größere Ablenkung nach rechts zeigte, als dem Glucose- und Saccharosegehalt entsprach, eine Tatsache, die bei der trocknen Wurzel gewöhnlich nicht beobachtet worden ist, so dürfte die frische Wurzel andere Polysaccharide enthalten, auf welche 1‰ig. H_2SO_4 nicht invertierend wirkt. (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 492—94. 1/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

G. Bandran, *Chemische Oxydasen, die in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wirksam sind.* Im Gegensatz zu den früher mitgeteilten Körpern (C. r. d. l'Acad.

des sciences **141**. 330; C. **1905**. II. 774) wirken die in dieser Arbeit erwähnten Verbb. nur in Ggw. von H_2O_2 auf das Guajakol; sie verhalten sich wie die Anaeroxydasen. Wirksam sind gefunden worden die Chlorate, Bromate, Jodate, die Alkalisalze der Hypochlorite, -bromite, -jodite (0,5 g Salz auf 30 ccm 1%ig. wss. Guajakollsg. und 10 ccm durch $CaCO_3$ neutralisiertes H_2O_2). Die Lsg. nimmt eine grünlichgelbe Farbe an mit reichlichem Nd. — Nach Zufügen von einem Tropfen Salz- oder Schwefelsäure ist die Farbennuance rot, der Nd. wird granat. — Die Alkaliphosphate u. -sulfate verhalten sich ebenso. — Die Salze der aromatischen Säuren oder Fettsäuren reagieren ebenfalls in Ggw. von H_2O_2. Für diese Verbb., wie für die Chloride, Jodide, Bromide hat Vf. beobachtet, daſs ein wenig W., das HgJ_2 enthielt, die Umwandlung des Guajakols beschleunigte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 891—92. [27/11.*] 1905.) ROna.

J. Reynolds Green und **Henry Jackson**, *Weitere Beobachtungen über die Keimung der Ricinussamen (Ricinus communis).* Der gröſste Teil des in den Endospermzellen aufgespeicherten Reservematerials der Ricinussamen besteht aus dem Ricinusöl, dessen Menge von 50—80% schwankt. Auch Proteïne finden sich, unter anderen ein in 10% Kochsalzlsg. lösliches Phytoglobulin. Ferner enthält das Endosperm das sogenannte Globoid, das aus einem Doppelphosphat von Calcium und Magnesium besteht und offenbar noch organische Phosphorverbb. einschlieſst. In den Samen finden sich drei bei der Keimung der Samen tätige Enzyme, eine Protease, eine Lipase und ein Labferment. Die Eiweiſskörper werden durch ersteres in Peptone und diese in Asparagin übergeführt, das Ricinusöl durch die Lipase in Fettsäuren und Glycerin gespalten. Schlieſslich finden sich in den Samen neben den genannten Prodd. noch Lecithin, Invert- und Rohrzucker. Von diesen Prodd. nimmt der wachsende Embryo auf, was er braucht. Der Lecithingehalt der Samen kann ganz bedeutend ansteigen. Die Rk. des Saftes ist sauer, und zwar bedingt durch Spuren von Phosphorsäure u. unbekannte organische Säuren. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 69—85. 30/11. [18/5.*] 1905.) ABDERHALDEN.

O. Treboux, *Die Keimung der Moossporen in ihrer Beziehung zum Lichte.* Die Frage, ob die Moossporen im Dunkeln keimen, wurde bisher teils verneint, teils die Möglichkeit der Keimung im Dunkeln an die Ggw. von Traubenzucker in der Nährlsg. geknüpft. Verss. des Vfs., die er mit 24 Moosarten unter aseptischen Kautelen anstellte, ergaben, daſs die Keimung der Moossporen bei Lichtabschluſs nicht nur in Ggw. von Traubenzucker, sondern auch ohne solchen vor sich geht. — Bei fast allen Arten übte das hell diffuse Licht einen beschleunigenden Einfluſs auf den Beginn der Keimung und die Entw. der ersten Keimungsstadien aus. Besonders ausgeprägt war der Unterschied zwischen Licht- u. Dunkelkultur bei den zuckerfreien, geringer, zuweilen kaum vorhanden, bei den zuckerhaltigen Lagg. Einen merklichen Vorsprung zeigten zuckerhaltige Nährlsgg. gegenüber den anorganischen, schon in 0,02%iger Lsg., wahrscheinlich auch bei noch schwächerer Konzentration. Die anorganischen zuckerfreien Nährlsgg. wirken günstiger als dest. W., dest. W. häufig günstiger als Leitungsw. (vermutlich hemmt der hohe $CaCO_3$-Gehalt des Leitungswassers). Die verschiedene Rk. der Lsg. beeinfluſst die Keimung nur ausnahmsweise. Das schwach saure Substrat wurde von Sphagnum u. Dicranella cerviculata bevorzugt, was wohl mit der Rk. ihres Standortes, der Moore, zusammenhängt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 397—401. 22/11. [17/10.] 1905. Charkow. Botan. Inst.) ROna.

F. W. T. Hunger, *Neue Theorie zur Ätiologie der Mosaikkrankheit des Tabaks.* Entgegen den bisherigen Annahmen, daſs die Mosaikkrankheit des Tabaks durch

Mikroorganismen oder durch oxydierende Enzyme hervorgerufen wird, sieht Vf. sie als eine Stoffwechselerkrankung an, die autonom hervortreten kann und zugleich künstlich übertragbar ist. Vf. betrachtet den Virus der Mosaikkrankheit als ein Toxin, das beim Stoffwechsel in den Zellen stets ausgeschieden wird, in normalen Fällen wirkungslos ist, bei zu stark gesteigertem Stoffwechsel angehäuft wird und die mosaikartige Buntblättrigkeit hervorruft. Aus der Diffundierbarkeit des Krankheitsagens durch Pergamentpapier schliefst Vf. auf seine Übertragbarkeit von Zelle zu Zelle. Vf. schreibt ihm aufserdem eine „physiologisch-autokatalytische Wrkg." zu, d. h. das primär durch äufsere Reize produzierte Phytotoxin wäre fähig, beim Eindringen in normale Zellen eine physiologische Kontaktwrkg. auszuüben mit dem Erfolg, dafs sich dort sekundär dasselbe Toxin bildet. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 415—18. 22/11. [26/10.] 1905. Utrecht [Holland]. Botan. Inst. der Univ.)
RONA.

Hugo Fischer, *Zur Verteilungsfrage.* Entgegnung auf die Einwände von A. NATHANSON (Ber. Dtsch. botan. Ges. **22**. 556; C. **1905**. I. 618) gegen die Mitteilung des Vfs. über die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln als physiologisches Prinzip (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 484; C. **1905**. I. 266). (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 361—64. 22/11. [23/9.] 1905.) RONA.

Jules Lefèvre, *Über das Anwachsen des Trockengewichts der grünen Pflanzen, die bei Licht, in Abwesenheit von Kohlensäure, in einem künstlichen, Amide enthaltenden Nährboden gezogen werden.* Beweise, dafs das in früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 211 u. 664; C. **1905**. II. 558 u. 1608) festgestellte Wachsen grüner Pflanzen bei Licht in Abwesenheit von CO_2 auf Amide enthaltendem Nährboden eine wirkliche Synthese ist, liefern Bestst. des Trockengewichtes derselben vor und nach ihrer Entw. unter der Glocke. Das Trockengewicht hatte sich nach 10—14-tägigem Verweilen auf amidiertem Boden verdreifacht, während auf nicht amidiertem Boden keine Gewichtszunahme zu konstatieren war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 834—36. [20/11.* 1905.].) RONA.

Max Koernicke, *Über die Wirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen auf pflanzliche Gewebe und Zellen.* Vf. berichtet im Anschlufs an frühere Unterss. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **22**. 148; C. **1904**. I. 1280; Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 324; C. **1905**. II. 1271) über die Wrkg. der Röntgen- u. Radiumstrahlen auf die Wurzeln von Vicia Faba, Pisum sativum u. die Blütenknospen von Lilium Martagon. Aus den gewonnenen Resultaten sei hervorgehoben, dafs je nach dem Grade der Bestrahlung und Entw. des Versuchsobjekts verschieden starke schädigende Wrkg. der Radiumstrahlen auf die sogen. chromatischen Bestandteile des Kernes der Zellen der bestrahlten Objekte zu konstatieren war. Die Kerne der vegetativen Zellen waren viel widerstandsfähiger als die Pollenmutterzellen; eine Schädigung des Cytoplasmas war in keinem Fall erkennbar. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 404—15. 22/11. [21/10.] 1905. Bonn. Botan. Inst.) RONA.

J. Aug. Hammar, *Ist die Thymusdrüse beim Frosch ein lebenswichtiges Organ? Einige experimentelle Untersuchungen.* Nach ausgedehnten Untersuchungen kommt Vf. zu dem Resultate, dafs die Thymus beim Frosche ebensowenig wie bei den Säugern ein lebenswichtiges Organ ist. (PFLÜGERS Arch. **110**. 337—49. 4/12. 1905.)
ABDERHALDEN.

Gustave Loisel, *Giftigkeit der Samenflüssigkeit und allgemeine Betrachtungen über die Giftigkeit der Produkte der Genitaldrüsen.* Die Prodd. der Testikel sind, wie bereits für die Ovarienprodd. nachgewiesen wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 730; C. **1905**. II. 1808), giftig. Injektion von Sperma des Hundes wirkt auf

Hasen tödlich; Samenfl. der Schildkröte, frei von Spermatozoen, wirkte ebenfalls giftig. Die auf eine Reihe der verschiedensten Tierarten ausgedehnten Unterss. weisen darauf hin, daſs die Sekrete der Genitalorgane allgemein giftig sind. Die durch Eier herbeigeführten Vergiftungserscheinungen müssen zum gröſsten Teil auf Ggw. von Toxalbuminen, in geringem Maſse von Neurin, und bei Froscheiern auf Ggw. von Alkaloiden zurückgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 910—12. [27/11.* 1905.].) RONA.

N. C. Paulesco, *Die Milz und die Gallensekretion.* Vergleichende Verss. über die Zus. der Galle bei Hunden vor u. nach Entfernung der Milz zeigten, daſs die Milz gar keinen bemerkbaren Einfluſs auf die Zus. der Galle ausübt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 846—47. [20/11.* 1905.].) RONA.

C. Delezenne, *Über die Rolle der Salze bei der Aktivierung des Pankreassaftes. Spezifisität des Calciums* (vergl. S. 64). Die zur Aktivierung des Pankreassaftes nötigen kleinsten Dosen von $CaCl_2$ sind scheinbar sehr bedeutend, etwa 6—9‰ entsprechend, doch wird die Hauptmenge davon zur Umsetzung der im Saft vorhandenen Alkalicarbonate und Phosphate verwendet, und nur der Überschuſs des löslichen Ca-Salzes ist bei der Aktivierung beteiligt. Die direkt wirksame Menge von $CaCl_2$ ist oft weniger als 1‰. — Bei stärkeren Konzentrationen verlangsamt sich die Verdauung, um bei 10—20‰ ganz aufzuhören; die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie bei der Rolle der Calciumsalze bei der Koagulation des Blutes. — Wurde $CaCl_2$ durch $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$ ersetzt, so konnte nach 12—14 Stdn. gar keine, nach viel längerer Zeit manchmal eine späte und unvollständige Verdauung konstatiert werden, die aber zu unregelmäſsig auftritt, um sie mit Sicherheit auf die Wirkung dieser Salze zurückführen zu können. Den Ca-Salzen muſs daher eine spezifisch aktivierende Wirkung auf den Pankreassaft, wie auf die Gerinnung des Blutes, zugeschrieben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 914—16. [27/11.* 1905.].) RONA.

W. Sawjalow, *Zur Frage nach der Identität von Pepsin und Chymosin.* Gegen PAWLOWs Behauptung der Identität von Lab und Pepsin hat HAMMARSTEN eingewendet, daſs die Gesetze für die Wirkungsweise der beiden Fermente verschieden sind; denn beim Pepsin ist die Intensität der Wrkg. der Quadratwurzel, beim Chymosin der ersten Potenz der Fermentkonzentration proportional. Vf. zeigt nun mit der Methode von GRÜTZNER, daſs auch für Pepsin bei kurzen Zeitintervallen die Intensität der Verdauung der ersten Potenz der Fermentkonzentration proportional ist. Die angeführte andersartige Behauptung gilt nur für den Fall der Prüfung mit METTschen Röhren und kommt hier durch die Zweiphasigkeit des Systems zu Stande, indem durch eine Teilung des Pepsins zwischen Wasser und Eiweiſsgel anomale Verhältnisse geschaffen werden.

Auch ein anderer Einwand gegen die Identität der beiden Enzyme, die Behauptung, daſs Lab im Gegensatz zu Pepsin bei neutraler Rk. wirken könne, ist hinfällig; denn die Milch enthält Monokaliumphosphat, das durch Dissociation $-HPO_4$-Ionen liefert; diese genügen aber auch, die Pepsinwrkg. zu ermöglichen.

Vf. pflichtet PAWLOWs Ansicht, daſs die Labwrkg. eine Umkehrung der Pepsinwrkg. sei, nicht bei; er hält die Labung für die erste Phase der Hydrolyse und tatsächlich besitzt ja das Molkeneiweiſs Albumincharakter. Demnach ist die Labung identisch mit der Pepsinwirkung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 307—31. 20/11. [29/9.] 1905.) NEUBERG.

Fritz Sachs, *Über die Nuklease.* Durch Verss. mit α-Thymusnukleïn-

säure stellt Vf. fest (conf. NAKAYAMA, Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 348; C. **1904**. I. 1532), daſs Trypsin ohne Wrkg. ist; wenn käufliche Trypsinpräparate gelegentlich spalten, so ist dieses auf einen Gehalt derselben an *Nuklease* zurückzuführen. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs im Pankreassaft die Nuklease durch das sich bildende Trypsin zerstört wird; damit im Einklange steht, daſs hier neben dem an sich nicht proteolytisch wirkenden Nukleaseenzym bald auch ein eiweiſsspaltendes nachweisbar ist. Die Nuklease wird durch alkalische Rk. deutlich geschwächt, sie wirkt am besten bei schwach saurer Rk., wie sie auch im frischen Pankreasextrakt herrscht.

Ein Trockenpräparat von Nuklease erhält man, wenn man Pankreaspreſssaft mit Ammoniumsulfat sättigt und den Nd. mit A.-Ä. trocknet. — Das Enzym findet sich in der Kalbsthymus, im Hundepankreas (auch bei neugeborenen Tieren), wahrscheinlich in der Kalbsniere, aber nicht im Muskel und Blut vom Rinde. Die Wrkg. des Enzyms beruht in der Abspaltung von Nukleïnbasen aus Nukleïnsäuren und kommt bemerkenswerter Weise auch mit erhitzter Fermentlsg. zu Stande, so daſs die Nuklease zu den thermostabilen Enzymen zu gehören scheint. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 337—53. 20/11. [11/10.] 1905. Heidelberg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Antoine Pizon, *Untersuchungen über eine angenommene Ovulase in den Spermatozoen.* J.-B. PIÉRI führte die Segmentation des Eies auf die Wrkg. eines l. Fermentes, der Ovulase, zurück (Arch. de Zoologie exp. **7**. 1399). Genaue Unterss. des Vfs. konnten jedoch die Angaben von PIÉRI nicht bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 908—10. [27/11.* 1905.].) RONA.

G. Malfitano, *Über den Einfluſs der Salze, die innig mit den Eiweiſskörpern und den diastatischen Stoffen verbunden sind, bei der Proteolyse.* I. Milzbrandprotease (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 295; C. **1900**. II. 642), die Gelatine sehr rasch verflüssigte, war auf einen Würfel von gekochtem Hühnereiweiſs kaum wirksam. Erhitzte man jedoch diesen Würfel während 30 Minuten auf 100—110° in einer physiologischen NaCl-Lsg., so wurde sie von demselben Proteasenpräparat langsam aufgelöst, während das Kochen des Eiweiſswürfels in einer der physiologischen NaCl-Lsg. äquimolekularen $CaCl_2$-Lsg. diesen nicht nur gegen die Protease, sondern auch gegen einen sehr aktiven, Kinase enthaltenden Pankreassaft resistent machte. Im ersten Fall verliert, im zweiten absorbiert der Eiweiſswürfel Calcium. — Koaguliertes Serumalbumin wird leichter von der Protease verdaut als Ovalbumin. Ersteres enthält mehr l. Salze als letzteres, was den Unterschied in der Wirksamkeit der Protease nach Vf. bedingt. — II. Die Art, wie Milzbrandprotease sich gegen verschiedene Eiweiſskörper verhält, entspricht der einer Mischung von Kinase mit sehr wenig Pankreassaft. — Einfluſs des NaCl u. des $CaCl_2$ bei der Herst. der Protease auf ihre Wirksamkeit zeigt ebenfalls, wie die Beziehungen zwischen der organischen Materie und den Salzen die Proteolyse beeinflussen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 912—14. [27/11.* 1905.].) RONA.

L. Hugounenq u. Albert Morel, *Untersuchungen über die Bildung des Hämoglobins beim Embryo.* Das Hämatogen, das Vff. als ein embryonales Hämoglobin betrachten, ist weder ein Nucleoalbumin, noch ein Nukleïn u. liefert bei der Säurespaltung weder Purinsubstanzen noch Kohlehydrate. Es enthält 0,57% S, nicht wie die frühere Annahme (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 165; C. **1905**. I. 1397) nur Spuren davon. — Durch länger dauernde Einw. von verd. HCl und H_2SO_4 erhält man 1. NH_3, flüchtige, stickstoff- u. schwefelhaltige Verbb., die die Hälfte des Gesamt-N enthalten, 2. Aminosäuren (30% des Gesamt-N entsprechend), und zwar 18% Mono- und 11% Diaminosäuren und eine eisenhaltige Huminsubstanz, die die

Hälfte des Fe und $^1/_4$ des Stickstoffs des Hämatogens enthält; 3. ein unlösliches C, H, O, S, N, P, Fe u. vielleicht Mg u. Ca enthaltendes, amorphes, schwarzbraunes Pigment (7% des Hämatogens) von höherem Fe-Gehalt als das Hämatogen. — Man könnte das Hämatogen zu den Paranukleïnen rechnen. — Während der Entw. wandelt es sich wahrscheinlich in Hämoglobin um, enthält jedoch aufser Eiweifs und einem Fe-haltigen Pigment eine Reserve von S, P, Ca u. Mg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 848—49. [20/11.* 1905.].) Rona.

Ladislaus v. Rhorer, *Zur Frage der Köppeschen Theorie der Salzsäureabsonderung.* Vf. nimmt Stellung zu der von Köppe vertretenen Ansicht, dafs die HCl des Magensaftes aus dem NaCl der Nahrung infolge Undurchlässigkeit der Magenwand für Cl-Ionen stammt. (Pflügers Arch. **110**. 416—20. 6/12. 1905. Budapest. Chem. Inst. der Kgl. ungar. tierärztl. Hochschule.) Abderhalden.

H. Guillemard und **R. Moog**, *Einfluſs grofser Höhen auf den Stoffwechsel.* Stoffwechselverss. in Chamonix und auf dem Mont Blanc — während eines Aufenthaltes von 5 Tagen in 4810 m und von 3 Tagen in 3050 m Höhe — ergaben zunächst bedeutend verminderte Urinausscheidung während der 2 ersten Tage auf dem Gipfel, darauffolgend abundante Ausscheidung und Rückkehr zur Norm nach dem 5. Tage. Für die anorganischen und organischen Bestandteile des Harns liefs sich ebenfalls eine anfängliche Retention konstatieren, verhältnismäfsig stärker für die ersteren, was für eine Wasservermehrung in den Geweben spricht. Der Gesamt-N wie der Harnstoff werden anfangs auch zurückgehalten, entweder infolge mangelhafter Ausscheidung der N-haltigen Endprodd. des Stoffwechsels oder durch Fixierung des N in einer ausnutzbaren Form, was wohl mit der Neubildung von Hämoglobin zusammenhängt. Es ist jedoch bemerkenswert, dafs der Harnstoff-N relativ schneller abnimmt als der Gesamt-N, so dafs gröfsere Mengen unvollständig oxydierter N-haltiger Substanzen ausgeschieden werden. Namentlich der N, der in Form von alkaloidähnlichen Substanzen eliminiert wird, erfährt beim Übergang in die Höhe eine rapide und bedeutende Steigerung. — Einige Symptome der Bergkrankheit sind wohl auf die vorübergehende Intoxikation infolge mangelnder Diurese zurückzuführen. Die Harnsäureausscheidung zeigt keine charakteristischen Veränderungen; in der Ebene wie in der Höhe schwankte die Menge um dasselbe Mittel. — Nach 4—8 Tagen erfolgt eine allmähliche Rückkehr der erwähnten Veränderungen zu den normalen Verhältnissen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 843 bis 846. [20/11.* 1905.].) Rona.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Huber, *Weitere Versuche mit photodynamischen, sensibilisierenden Farbstoffen (Eosin, Erythrosin). Prüfung der Wirkung des Tageslichtes auf die Lebensfähigkeit und Virulenz von Bakterien, auf Toxine und Antitoxine und auf das Labferment.* (Vgl. E. Mettler, Arch. f. Hyg. **53**; 79; C. **1905**. II. 1037.) Die bakterizide Wrkg. des Tages-, bezw. Sonnenlichtes auf Bouillonkulturen oder Aufschwemmungen von Streptokokkus pyogenes und Diphtheriebacillen ist eine geringe. Die Wrkg. des Lichtes wird aber bedeutend erhöht, wenn den Fll. geringe Mengen (1‰) sensibilisierender Farbstoffe, Eosin oder Erythrosin, zugesetzt werden. Das Tageslicht wirkt nicht nur schädigend auf die Lebensfähigkeit, sondern auch auf die Virulenz von Bakterien; durch vorherigen Zusatz von Eosin oder Erythrosin zu den Bakterienaufschwemmungen war diese Schädigung eine bedeutendere. Die

keimtötende und virulenzschwächende Wrkg. des Lichtes gingen Hand in Hand; es wurde wiederholt beobachtet, daſs exponierte, sensibilisierte Kulturen nicht mehr virulent waren, obschon sie noch entwicklungsfähige Mikroben enthielten. Ähnlich wie gegenüber virulenten Kulturen war die giftzerstörende Wrkg. des Tageslichtes gegenüber ungefärbtem Diphtherie- und Tetanustoxin eine beschränkte, während sensibilisierte Giftlsgg. in ziemlich kurzer Zeit ihre Giftigkeit für Versuchstiere einbüſsten. Die sensibilisierenden Antitoxine von Diphtherie und Tetanus verloren am Lichte ebenfalls bald ihre spezifischen Eigenschaften.

Labferment büſste nach mehrstündiger Exposition am Tageslicht nur wenig von seiner milchgerinnenden Eigenschaft ein; wurde aber die Lablsg. mit Eosin und Erythrosin versetzt, so trat nach kurzer Belichtung eine deutliche Verlangsamung der Gerinnung ein. Durch Rubinglas filtriertes Tageslicht hatte die bakterizide und giftzerstörende Wrkg. auch bei mehrtägiger Exposition fast gänzlich verloren; die sensibilisierten Lsgg. wurden ebensowenig beeinfluſst als die nicht gefärbten. Die geringen Unterschiede lassen sich auf eine auch während der Exposition im Dunkeln wahrzunehmenden chemischen Einw. des betreffenden Farbstoffs zurückführen. Das vom Vf. geprüfte „rote Licht“ hatte also weder eine bakterizide, noch eine giftzerstörende Wrkg. gezeigt.

Das durch verd. Eosin- bezw. Erythrosinlsgg. filtrierte Licht wirkte auf ungefärbte und auf sensibilisierte Fll. nicht intensiver als das Tageslicht; die Wrkg. des unveränderten Tageslichtes war vielmehr kräftiger als die Wrkg. des durch einen sensibilisierenden Farbstoff filtrierten. — Die schädigende Wrkg. des Lichtes war viel stärker bei Luftzutritt als unter Luftabschluſs. Dies gilt auch für die mit photodynamischen Farbstoffen gefärbten Lsgg. Wurden sensibilisierte Aufschwemmungen von Bakterien oder Lsgg. von Labferment bei Luftabschluſs am Lichte exponiert, so war die Schädigung derselben nicht stärker als in den ähnlich exponierten, nicht gefärbten Lsgg. (Arch. f. Hyg. **54**. 52—88. Zürich. Bakt. Abt. d. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

H. v. Tappeiner, *Bemerkungen zur Abhandlung von E. Mettler über die bakterizide Wirkung des Lichtes auf gefärbte Nährböden.* Vf. stellt einige Angaben METTLERS (Arch. f. Hyg. **53**. 79; C. **1905**. II. 1037) richtig, die sich teils auf dessen Literaturzusammenstellung beziehen, teils auf Tatsachen, die durch die Unterss. des Vfs. u. seiner Mitarbeiter bereits Aufklärung gefunden haben. Es unterliegt keinem Zweifel, daſs es bei dem gegenwärtigen Stande der Unters. nicht zulässig ist, von der Auffassung der photodynamischen Erscheinung als Sensibilisierung wie von einer erwiesenen Tatsache zu sprechen; Vf. glaubt es als gerechtfertigt, die an seinem Institute entdeckte Lichtwrkg. bis zur Klärung ihrer Beziehungen zu Fluoreszenz u. Sensibilisation mit dem nichts präjudizierenden Namen photodynamische Wrkg. zu belegen. Die Bemerkungen gelten nur für Bakterien. Für Enzyme dürfte die Frage nach Unterss. von JODLBAUER und Vf., die noch veröffentlicht werden sollen, entschieden sein. Es wird an einem Vers. mit Invertinlsg. gezeigt, daſs das Ferment in H-Atmosphäre durch Sonnenlicht nicht geschädigt wird, wohl aber ist die Schädigung bei Ggw. von O unverkennbar. Es werden also Enzyme durch Licht nur bei Ggw. von O merkbar geschädigt werden, also unter denselben Bedingungen, wie Anwesenheit von fluoreszierenden Stoffen. Die Wrkg. dieser Substanzen besteht daher in einer Steigerung dieser Schädigung und kann als Sensibilisierung im weiteren Sinne des Wortes bezeichnet werden. Die Steigerung ist allerdings eine sehr groſse, denn bei Zusatz von Eosin unter denselben Bedingungen (Ggw. von O_2 und durch Glas und W. filtriertes Sonnenlicht) war das Invertin nach $^1/_4$ Stde. nicht bloſs deutlich geschädigt, sondern fast völlig (zu $^5/_6$) vernichtet. (Arch. f. Hyg. **54**. 49—52.) PROSKAUER.

Otto Huntemüller, *Vernichtung der Bakterien im Wasser durch Protozoen.* Diese auf Veranlassung von EMMERICH ausgeführte Arbeit sollte die Angabe desselben bestätigen, dafs im W. befindliche *Typhusbacillen* durch Protozoen vernichtet werden (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 77; C. **1904**. II. 721). Vf. stellte seine Verss. hauptsächlich mit Flagellaten an. Nicht allein Typhusbacillen, sondern auch andere Bakterien werden von den Flagellaten verzehrt, u. letztere vermehren sich dabei bedeutend im W. Die im W. verimpften Typhuskeime wurden durch die Protozoen entweder völlig vernichtet oder so dezimiert, dafs sie nur noch schwer im W. nachzuweisen waren. Sogar Flagellatensporen sollen sich auf Zusatz von Typhusbacillen — der mkr. Beobachtung zufolge — sofort zu Flagellaten entwickelt haben. Vf. führt die Vernichtung der Typhuskeime im W. nicht auf das Überwuchern und die Konkurrenz der Wasserbakterien zurück, sondern hauptsächlich auf die Tätigkeit der Protozoen. Ob u. welchen Einfluſs hierbei Licht u. Osmose ausüben, soll noch näher untersucht werden. (Arch. f. Hyg. **54**. 89—100. Hoya a/Wes.)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. C. Houston, *Infektion von Schaltieren und dem Wasser des Themse-Ästuariums.* (Schluſs zu Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **37**. 33; C. **1905**. II. 909.) Vf. beschreibt den Nachweis von B. enteritidis sporog. in Austern. Bei Tiefseeaustern aus Tiefseewasser, welches fern von jeder Verunreinigung durch Abwasser ist, fehlten Bakt. coli und Bac. enteritidis sporog. entweder ganz, oder es waren diese Mikroben sehr selten nachweisbar. Das W., sowie die Austern eines Flusses mit Ästurialmündung, wie beim Helfordflusse, können die erwähnten Bakterien in gröſserer Menge enthalten. Vom Vf. werden Normen für die zulässige Anzahl dieser Bakterien in den Austern angegeben.

Es wurden Austern englisch-holländischen, portugiesischen Ursprungs, Bluepoint- und Burnham-Austern untersucht. Alle enthielten Bakt. coli oder coliartige Mikroorganismen und den Bac. enteritidis sporog. Eine Auster kann von einem relativ reinen Orte stammen, aber im Augenblicke der Unters. können die wenigen anfänglich vorhandenen Mikroorganismen genannter Art sich aus irgend einem Grunde vermehrt haben. Andererseits kann eine Auster von einer verunreinigten Bank stammen, aber zur Zeit der Unters. kann eine Verminderung der vorhandenen coliartigen Mikroben eingetreten sein. Schliefslich kann die Auster unter gesundheitlich günstigen oder ungünstigen Verhältnissen gehalten worden sein; sie kann in reinem oder schmutzigem W., vermischt oder unvermischt mit Mehl oder anderen Stoffen, gelegen haben. Alle diese Gesichtspunkte sind bei der Bewertung der bakteriologischen Ergebnisse zu berücksichtigen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **37**. 134—41. [Referaten-Abtlg.] London. Kgl. Abwässerkommission.) PROSKAUER.

R. Hilgermann, *Wasserstoffsuperoxyd als Reinigungs- und Desinfektionsmittel im Friseurgewerbe.* Als geeignet erwies sich für die Zwecke des Friseurgewerbes eine 5%ige Lsg. von H_2O_2, in der die Bürsten 30 Minuten lang verbleiben; sodann werden sie mit einem ebenso behandelten Kamme ausgebürstet. (Arch. f. Hyg. **54**. 40—48. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. **4**. 511—17. 15/11. 1905. Stettin.) WOY.

F. Reiss, *Hat der Molkereibetrieb von der Unverträglichkeit des Chlorcalciums mit der Milch Akt genommen?* Wie schon mehrfach beobachtet und mitgeteilt

worden ist, übt $CaCl_2$ auf Milch einen die Gerinnung stark beschleunigenden Einfluſs aus, ohne daſs diesem Umstande gebührende Beachtung im Molkereibetriebe geschenkt würde. Bei den Kühlvorrichtungen für Milch wird nun vielfach als Salzlsg. $CaCl_2$ verwendet, u. es besteht die Gefahr, daſs bei Undichtigkeiten $CaCl_2$ in die Milch hineingelangt. Vf. empfiehlt daher die Ersetzung der $CaCl_2$-Lsg. durch eine Kochsalzlsg. (Milch-Ztg. **34**. 575. 25/11. 1905. Berlin. Vortrag auf dem Internationalen Milchkongreſs Paris 1905.) WOY.

J. Kaufmann, *Untersuchungen über das scharfe Abrahmen der Milch bei verschiedenen Temperaturen.* Es ist eine bekannte Tatsache, daſs k. Milch sich nicht so scharf abrahmen läſst, wie auf etwa 40° angewärmte Milch. Anfragen bei 43 dänischen Molkereien ergaben, daſs die Anwärmungstemperatur von 30—68° schwankte, im Gesamtdurchschnitt 43° betrug. Besondere Verss. über die Wrkg. des Anwärmens haben ergeben, daſs die Entrahmung mit steigender Temperatur immer vollkommener wird. Mit Rücksichtnahme auf die Käsebereitung wird bemerkt, daſs man, weil sich auch aus pasteurisierter Milch Käse herstellen läſst, ohne Bedenken ein Vorwärmen bis zu 60° anwenden kann. (Milch-Ztg. **34**. 575—76. 25/11. 1905. Dänisches Versuchs-Lab.) WOY.

P. Soltsien, *Zur Frage der Verwertung alter Butter.* Vf. beschreibt die Herst. sogen. Prozeſsbutter, wie sie seit 1901 in Amerika üblich ist, u. erwähnt besonders das patentierte Verf. der „Französischen Gesellschaft zur Konservierung der Butter". In wieweit solche und ähnliche Prodd. als reine Fabrikate zu gelten hätten oder besonders zu deklarieren wären, bedarf noch der Aufklärung u. Vereinbarung. (Berliner Markthallen-Ztg.; Seifensiederzeitung **32**. 940—41. 29/11. 1905.) ROTH-Breslau.

P. Pollatschek, *Über das Gelbfärben der Speisefette.* Im Anschluſs an verschiedene gerichtliche Verhandlungen bespricht Vf. das Gelbfärben der Speisefette und vertritt die Ansicht, daſs eine Gelbfärbung der Kokosbutter deklariert werden muſs, damit eine Nahrungsmittelverfälschung nicht vorliegt. Butterähnliche Prodd. aus Kokosfett würden unter das Margarinegesetz fallen und müſsten Sesamölzusatz und den roten Streifen erhalten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 285—87. Dezember 1905.) ROTH-Breslau.

W. P. H. Van den Driessen Mareeuw, *Die Jodzahl von Maripavet.* In Übereinstimmung mit Werten, die er bereits im Jahre 1900 veröffentlicht hat, denen aber von LEWKOWITSCH (Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse II. 316 u. 317) Zahlen von BASSIÈRE vorgezogen worden sind, stellt Vf. als Jodzahl für Maripavet, ein aus Früchten von Palma Maripa ausgepreſsten und in Westindien als Butter benutztes Fett, 17,25 fest, als Jodzahl für die Fettsäuren 12,15. Der groſse Unterschied gegenüber der Jodzahl BASSIÈRES 9,49 erklärt sich wohl damit, daſs BASSIÈRE entweder ein anderes Fett oder ein altes Muster untersucht hat. Zum Schlusse macht Vf. Prioritätsansprüche auf die Best. der D. von Maripavet geltend. (Pharmaceutisch Weekblad **42**. 948—51. 18/11. [18/10.] 1905. Utrecht. Pharmaceut. Chem. Lab der Reichs-Univ.) LEIMBACH.

Friedrich Peters, *Über den Verlust des Fischfleisches beim Dünsten.* Der Gewichtsverlust beim Dünsten weist beträchtliche Schwankungen auf, nicht bei den einzelnen Individuen, wohl aber bei derselben Art, wie z. B. der Vergleich bei zwei Verss. mit Karpfen bewies. Der Durchschnittswert für den Verlust betrug 30,18%. In Verlust geht hauptsächlich W.; von der Trockensubstanz gehen zu einem Teil in Ä. l. Stoffe verloren, und zwar nur bei fettarmen Fischen. Einen

Einfluſs des Fettgehaltes auf die Gröſse der Gewichtsabnahme lieſsen die Vers. ebensowenig erkennen, wie die von FERRATI (Arch. f. Hyg. **19**. 317). (Arch. f. Hyg. **54**. 101—6. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Fr. Kutscher, *Über Liebigs Fleischextrakt.* (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 528—37. 1/11. 1905. — C. **1905**. II. 1549.) WOY.

Joseph Belser, *Studien über verdorbene Gemüsekonserven.* Vf. hat 34 verschiedene Gemüsekonserven, die verdorben waren, untersucht. Die Bombagen wurden durch Mikroorganismen verursacht, was sich in 27 Fällen direkt durch die Kulturen, in 7 Fällen durch die mkr. Unters. nachweisen lieſs; in letzteren waren wahrscheinlich die Organismen abgestorben. Von den 34 verdorbenen Dosen waren 16 undicht; die Undichtigkeit befand sich in den meisten Fällen an der Übergangsstelle von seitlicher Lötnat und Falz. Es gelang, aus den Proben 20 verschiedene Bakterienarten zu züchten, wovon 12 identifiziert wurden. In 9, resp. 12 der 18 dicht befundenen bombierten Büchsen waren mehr oder weniger hitzebeständige Mikroben als Ursache der Bombage aufzufinden gewesen, die wohl die Sterilisation in irgend einer Weise überdauert hatten. Für Erbsen kamen von den Dauerform bildenden Mikroben namentlich Bac. amylobacter in Betracht, daneben Bac. acidi lact. HÜPPE u. Bac. brassicae acidae neben einigen unbekannten, in ihrem Wachstum coliähnlichen Organismen. Ein nicht näher identifiziertes Bakterium wurde wiederholt in Bohnen gefunden u. scheint namentlich für diese gefährlich zu sein. Auffallend war die immer vorhandene, wenn auch zuweilen geringe Steigerung des Säuregehaltes in bombierten Gemüsekonserven. Während gute keimfreie Bohnen- und Erbsenbüchsen pro 10 ccm Inhalt 0,95—1,30 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH beanspruchten, schwankte in verdorbenen Büchsen der gleichen Gemüseart die Acidität von 1,05 bis 8,66 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH. — Bakterien, welche für Mäuse giftige Stoffe erzeugen, fanden sich in der Brühe der Konserven nicht vor; damit war auch die Abwesenheit des Bac. botulinus und Proteus erwiesen. Ein allerdings nicht toxisch wirkender Stamm von Bac. botulinus wuchs zwar in Bohnenbrühe nicht, wohl aber in Erbsenbrühe. Der Proteus vulgaris wuchs und erzeugte Toxine in beiden Konserven.

Die Lebensdauer der Bakterien, welche die Bombage verursachen, ist eine sehr verschiedene. Sie können in ihren eigenen Stoffwechselprodd. zugrunde gehen. Der Gasdruck verdorbener Gemüsekonserven ist manchmal ein sehr hoher (bis 2,1 Atm.). Das Verderben der Konserven beruht in sehr vielen Fällen auf Undichtigkeit der Büchsen. — Die Gase, die sich bei der Bombage bilden, bestanden hauptsächlich aus CO_2 u. H_2; die gefundene O-Menge dürfte der beim Verschlusse der Büchsen zurückgebliebenen Luft entstammen, ebenso ein Teil des N-Gehaltes. Der andere Teil des letzteren aber ist als Prod. der Bakterientätigkeit anzusehen.

Vf. ermittelte schlieſslich die Maximaltemperatur in den Gemüsekonserven während der Sterilisation im Autoklaven. Die hauptsächlichsten Gründe für das Verderben der Konserven liegen darin, einmal, daſs die Temperaturen im Inneren der Büchsen gelegentlich nicht die notwendige Höhe erreichen, dann, daſs die Verderber durch Undichtigkeit der Dosen von auſsen hereindringen, und ferner, daſs es Mikroben gibt, die gegen hohe Temperaturen sehr widerstandsfähig sind. Nicht unmöglich ist es schlieſslich, daſs die chemische Zus. der Gemüse (z. B. gröfere oder geringere Acidität) auf ihre schwierigere oder leichtere Sterilisierbarkeit mit von Einfluſs ist. (Arch. f. Hyg. **54**. 107—48. Zürich. Hyg.-bakter. Lab. d. Eidgen. Polytechn.) PROSKAUER.

C. Fleischmann, *Schleimigwerden der Limonade.* Wenn Limonade u. Sirupe

nach einiger Zeit schleimig werden, so rührt das nach Ansicht des Vfs. daher, daſs der verwendete Zucker gebläut war u. nicht von bester Qualität. Ultramarinfreier Zucker in kleinen Kristallen und der sog. fl. Fruchtzucker liefert Limonaden und Sirupe, die nicht schleimig werden. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **43**. 608. 4/11. 1905. Zürich.) LEIMBACH.

Thomann, *Schleimigwerden der Limonade.* Die Ansicht, die FLEISCHMANN (s. voranst. Ref.) zur Erklärung des Schleimigwerdens von Limonade ausgesprochen hat, will Vf. nicht ohne weitere Verss. gelten lassen. Das Schleimigwerden rührt von Pilzarten, vorzüglich Bakterien her und ist ein Gärungsprozeſs, wie er bei einer ganzen Reihe von Nahrungs- u. Genuſsmitteln, z. B. Milch, Wein, Bier, ferner bei Saccharose, Glucose, Lävulose u. Laktose beobachtet worden ist. In die Limonaden können die Schleimbildner aus dem Zucker selbst gekommen sein; jedenfalls sind sie in den Zuckersäften der Fabriken vielfach aufzufinden. Ferner aber können sie während oder nach der Herst. der Limonade aus der Luft kommen oder aus den Bürsten, mit denen die Gefäſse gereinigt wurden, oder sie können auch in dem zur Limonade verwendeten W. gewesen sein. Vorsichtsmaſsregeln sind demnach Verwendung einer anderen Zuckersorte, gründliche Reinigung oder Wechsel des Herstellungsraumes, Auskochen der Flaschen und Bürsten, Filtration des W. durch ein BERKEFELDsches Filter. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **43**. 645—46. 25/11. 1905. Bern.) LEIMBACH.

Agrikulturchemie.

A. Müntz u. E. Lainé, *Untersuchungen über intensive Nitrifikation.* Als ein höchst ergiebiges Verf. für eine intensive Nitrifikation behufs Gewinnung von Salpeter erwies sich die Berieselung von Tierkohle, die mit nitrifizierenden Organismen versetzt worden war, mit einer 7,5 ‰ Ammoniumsulfatlsg. Bei dieser Konzentration der Ammoniumsulfatlsg. gewann man auf 10 cdm Tierkohle nahe bei einer Temperatur von 30° täglich 8,1 g Salpeter, während bei einer Konzentration von 10 ‰ nur 6,22 g erhalten wurden. Daraus läſst sich für ein Tierkohlenlager von einem Hektar Oberfläche und 2 m Höhe bei methodischer Berieselung mit 7,5 ‰ Ammoniumsulfatlsg. die tägliche Menge des gewonnenen Salpeters auf 16000 kg berechnen; für 1 Jahr auf 5—6000000 kg. — Die Unannehmlichkeit der zu groſsen Verdünnung (8—9 ‰) der so gewonnenen Salpeterlsg. läſst sich möglicherweise umgehen, indem man die Lsg. wieder mit derselben Menge Ammoniumsulfat versetzt u. sie wieder einmal oder mehrere Male zur Berieselung benutzt. — Weitere Verss. über die Menge des gebildeten Salpeters mit verschiedenen Erdsorten unter Hinzufügen von Ammoniumsulfat (1—2 auf 1000) bei 15—22° in einem geschlossenen Raum unter zeitweiligem Umrühren ergaben, daſs diese je nach der Erdsorte sich ändert. Mischung von gleichen Teilen Gartenerde und Humus mit 2 ‰ Ammoniumsulfat ergab pro Tag pro kg 0,350 g Nitrat, guter Humus mit 1 ‰ Ammoniumsulfat 0,630 g. — Der Maximalgehalt an Salpeter der verschiedenen untersuchten Erdarten betrug zwischen 27—33 g pro kg. — Die Unterss. zeigen, daſs man mit Hilfe von Ammoniumsulfat viel ergiebigere und schneller produzierende Salpetergruben errichten kann als vordem. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 861—67. [27/11.* 1905.].) RONA.

A. D. Hall u. N. H. J. Miller, *Der Einfluſs des Pflanzenwachstums und der Düngung auf die Retention von Basen durch den Boden.* Die in ausgedehnten Tabellen niedergelegten Beobachtungen führen im wesentlichen zu folgenden Resultaten: *Ackerland*, welches mehr als 1 % $CaCO_3$ enthält, verliert normalerweise dieses Salz durch Wasserdrainage, u. zwar ca. 800—1000 lbs. pro Ar u. pro Jahr.

Der Verlust wird durch Verwendung von ammoniakalischen Düngemitteln vergrößert, verringert durch $NaNO_3$. Beim Wachstum der Pflanzen kehren neutrale Salze der Basen in den Boden zurück. Calciumoxalat und andere organische Calciumsalze, welche bei der Verwesung der Pflanzen zurückbleiben, werden durch Bakterientätigkeit in $CaCO_3$ übergeführt. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 1—32. 30/11. [11/5.*] 1905.) ABDERHALDEN.

Julius Stoklasa, *Unter welchen Umständen wirkt eine Kalidüngung proteïnvermindernd auf die Braugerste?* Vf. wendet sich in sehr scharfer Weise gegen die von REITMAIR (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 863; C. **1905**. II. 1821) vertretene Auffassung, verweist auf seine langjährigen Forschungsergebnisse, die vielfach von anderer Seite Bestätigung gefunden haben, und berichtet über neuere Verss., die zum Teil noch veröffentlicht werden sollen. Entgegen der Behauptung REITMAIRs glaubt Vf. zu dem Satz berechtigt zu sein, daſs ihm der Nachweis einer proteïnvermindernden direkten Wrkg. des K_2O, namentlich in Verb. mit P_2O_5, gelungen ist. Vf. tritt schlieſslich der Ansicht REITMAIRs, daſs die Beobachtung von Kalimangelerscheinungen auf freiem Felde noch nicht sichergestellt sei, entgegen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 957—82. November. 1905. Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat.) MACH.

O. Reitmair, *Der Proteïngehalt der Gerste und die Kalidüngung.* Die in letzter Zeit aufgetauchte Meinung, daſs K_2O-Düngung bei gewissen Pflanzen, wie Gerste, durch Qualitätsverbesserung allein wirken könnte, und ein Ausbleiben der Ertragssteigerung kein Grund für die Unterlassung der K_2O-Düngung sei, hat eine größere Reihe von Feldverss. veranlaſst. Bei diesen Verss. hat sich, ebenso wie bei einigen von MAHNER ausgeführten, über deren Ergebnisse Vf. ebenfalls berichtet, eine proteïnvermindernde Wrkg. der K_2O-Düngung nicht gezeigt, vielmehr war das Gegenteil der Fall; nur eine Erhöhung des Korngewichts wurde regelmäſsig beobachtet. Die durch K_2O erzeugten Ertragssteigerungen sind in mehreren Fällen recht hoch; trotzdem ist die Proteïnverminderung ausgeblieben. Auch bei Vegetationsverss. hat Vf. keine proteïnvermindernde Wrkg. des K_2O, dagegen eine sehr deutliche Wrkg. der P_2O_5 feststellen können. Obwohl nun REIMANN in Schlesien (Ill. landw. Ztg. **1905**. Nr. 28) in 5 Verss. ausnahmslos eine proteïnvermindernde Wrkg. des K_2O beobachtet hat, selbst in einem Falle, bei dem eine Ertragserhöhung durch K_2O-Düngung nicht eintrat, betont Vf., daſs die Erntequalität von vielen anderen Vegetationsfaktoren mehr abhängig ist als von der Düngung, u. daſs noch mancherlei Verss. nötig sind, um den Anteil, den eine bestimmte Düngung an den Qualitätsänderungen der Ernteprodd. nimmt, sicher formulieren zu können; bezüglich der proteïnvermindernden Wrkg. des K_2O ist man jedenfalls noch nicht so weit.

Gegenüber den Einwänden STOKLASAs (s. vorst. Ref.) bemerkt Vf., daſs sie den Kern der früheren Ausführungen des Vfs. gar nicht berühren, da Vf. nur hat dartun wollen, daſs eine proteïnvermindernde Wrkg. des K_2O nicht unter allen Umständen zu erwarten ist, u. daſs, je höher der Nährstoffgehalt des Bodens ist, desto mehr auch die Wahrscheinlichkeit sinkt, eine erhebliche Proteïnverminderung durch K_2O-Düngung erzielen zu können. Für die Beobachtung von Kalimangelerscheinungen auf freiem Felde ist STOKLASA den strikten Beweis auch jetzt schuldig geblieben. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 983—1014. Nov. 1905. Wien. Abt. für Pflanzenbau an d. landw.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Tschirwinski, *Über Anapait und andere Mineralien aus den Erzschichten der Halbinseln Kertsch und Taman.* 1. *Anapait* beschrieb Sachs (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 18—21; C. **1903**. I. 496) von der Halbinsel Taman, Vf. erhielt dorther bis 0,5 cm messende Kristalle, die einzeln auf eisenschüssigem, oolithischem Kalkstein sitzen, ferner kristallinische Krusten und Trümer auf und in Kalkstein. Härte $3^1/_4$. Reine Kristalle brausen in S. nicht. Vf. betrachtet den Anapait als Doppelsalz von Vivianit u. Ornithit: $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (Vivianit) + $2[Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ (Ornithit) = $3[FeCa_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ (Anapait). — 2. *Basisches Eisenoxydphosphat* (neues Mineral?) von Kutschuk-Eltigen und Nowy Karantin auf der Halbinsel Kertsch. In Hohlräumen eines eisenschüssigen Orthoklases sitzen büschelige und stengelige Aggregate u. einzelne Kriställchen von hyacinthbrauner Farbe, Glasglanz, in Splittern durchscheinend. Härte 3,5, Strich schmutziggelb. Vor dem Lötrohr leicht zu schwarzer, glänzender Kugel schmelzend. In HCl ll., in H_2SO_4 swl., in HNO_3 unl. Vf. hält das Mineral für rhombisch. Zus. 47,71% Fe_2O_3, 38,87% P_2O_5, 14,07% H_2O, danach die merkwürdige Formel $100[Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2^1/_2H_2O]$ + $18[Fe(OH)_3 \cdot 3H_2O]$. — 3. *Baryt* war in Nowy Karantin das Versteinerungsmaterial von Baumzweigen, 4. *Brauneisenerz* öfter dasjenige von Muscheln, Baumzweigen und Knochen. (Annuaire géol. et min. d. l. Russie **7**. 28—34; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 199—200. 1/11. 1905. Ref. Doss.) Hazard.

F. Ammon, *Beiträge zur Kenntnis der Speckstein- und Pseudophitbildung.* Der *Speckstein* bildet bei Göpfersgrün-Thiersheim plattige Überzüge oder derbe, knollige MM., wo Phyllit und Kalk in Berührung mit Granit stehen, meist zwischen Kalk und völlig zersetztem Phyllit. Die allmähliche Umwandlung von Kalk in Steatit zeigt ein Aufschluſs in der Emilienzeche. Daselbst besteht der Wunsiedeler Urkalk aus 97,40% $CaCO_3$, 1,50% $MgCO_3$, 0,30% H_2O, 0,60% SiO_2, durch 7 Analysen wird die allmähliche Umwandlung illustriert, bis zu dem reinen Steatit, der aus 61,64% SiO_2, 1,61% Fe_2O_3, 28,96% MgO, 2,39% CaO, 4,54% H_2O besteht. Die Hauptmasse des Thiersheimer Specksteins ist aus veränderten Phylliten hervorgegangen, auch dieser Übergang wurde schrittweise durch Analysen verfolgt. Der frische Phyllit hat folgende Zus. (die Zus. des vom Speckstein kaum noch zu unterscheidenden Nachbargesteins desselben sind daneben in Klammern gesetzt): 63,24% (59,70) SiO_2, 20,43% (6,15) Al_2O_3, 6,45% (1,55) Fe_2O_3, 1,49% (27,48) MgO, 2,73% CaO, 3,26% Na_2O + K_2O, 3,00% (4,99) H_2O. Der Granit lieferte die Mg-Lagg. für die Steatitbildung, ehe der Kalk zu Steatit wird, findet erst eine Dolomitisierung statt. — Die Entstehung des *Pseudophits* geht, wie analytisch belegt wird, am Kontakt zwischen Kalk und Granit so vor sich, daſs erst Dolomitisierung und dann die den Pseudophit hervorrufende Infiltration stattfindet, die Herkunft der Tonerde ist aber dabei nicht erklärt. (N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 214—18. 1/11. 1905. Erlangen. Ref. Milch.) Hazard.

L. Colomba, *Zeolithe der Kronprinz Rudolf-Insel.* In Mandeln einiger Basalte fand sich: 1. *Heulandit* in bis 2 cm breiten und 3 cm langen Kristallen der Zus. 1., aus der Vf. die Formel $H_{10}Ca_2(Al_2)_3Si_{13}O_{36}$ + $7H_2O$ berechnet. — 2. *Stilbit* in blättrigen Aggregaten der Zus. 2. und demnach der Formel $H_6Ca_2(Al_2)_3Si_{11}O_{36}$ + $10H_2O$:

	SiO_2	Al_2O_3 (mit Sp. Fe_2O_3)	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
1.	58,47	17,78	7,10	0,65	15,71	99,71
2.	54,21	18,60	8,67	0,41	18,71	100,60.

(Osservazioni scientifiche eseguite durante la spedizione polare di S. A. R. Luigi Amedeo di Savoia, Duca degli Abruzzi. Milano 1903; Z. f. Kristall. **41**. 279—80. 17/10. 1905. Turin. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

O. B. Böggild, *Einige Mineralien aus dem Nephelinsyenit von Julianehaab, Grönland, (Erikit u. Schizolith).* (Über den Erikit s. C. **1905**. I. 1611.) Die neue Unters. des *Schizoliths* ergab folgendes: Triklin, 1,10613 : 1 : 0,98629, $\alpha = 90°11'$, $\beta = 94°45'45''$, $\gamma = 103°7'15''$; vollkommene Spaltbarkeit nach (100) und (001); Härte 5—5,5, D. 3,089. Farbe rosenrot oder gelblich bis dunkelbraun. Bei Kangerdluarsuk, dem in Rede stehenden Fundort, liegt der Schizolith, begleitet von Mikroklinmikroperthit, Steenstrupin, Zinnwaldit u. Aegirin, im Albit des Sodalithsyenitpegmatits als ältester Bestandteil. Die angegebene Analyse führt auf die Formel $3SiO_2 \cdot 2RO \cdot (Na,H)_2O$, welche der des Pektoliths analog ist, ebenso steht das Mineral dem Wollastonit nahe. Andere Analysen ergaben bis 0,7% TiO_2 u. bis 1,5% Ce_2O_3:

SiO_2	Y_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O
51,44	2,40	2,01	11,69	20,53	0,13	9,50	2,25

(Meddelelser om Grönland **26**. 93—139; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 185—88. 1/11. 1905. Ref. BAUER.) HAZARD.

B. Lotti, *Über das Bauxitlager vom Colle Carovensi, nahe Pescosolido (Bez. Sora).* Das Lager am linken Liriufer ist wachsartigen Kalken des Urgonians regelmäfsig eingeschaltet, mit oolithischen Eisenlagern innig verknüpft, also ein mit seiner Umhüllung gleichzeitig entstandener epigener Absatz. D. 3,22—3,45. Eine Probe enthielt 0,86 hygr. W., 12,25 geb. W., 2,52 SiO_2, 1,27 TiO_2, 24,12 Fe_2O_3, 0,71 FeO, 58,40 Al_2O_3. (Rassegna Mineraria **18**. 163—65; Z. f. Kristall. **41**. 279. 17/10. 1905. Rom. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Axel Hamberg, *Mineralogische Studien. 22. Ein Vorkommen von Triplit und ungewöhnlich grofsen Turmalinen bei Skrumpetorp im Kirchspiel Godegård in Östergötland.* In einem Pegmatitgang fand sich in Begleitung riesiger Turmaline brauner, derber Triplit, der nach SAHLBORN die unten angegebene Zus. hat. Positive Doppelbrechung, Härte 5. Das ansitzende sekundäre, blaue Phosphat ist jedenfalls Vivianit, der aus dem Triplit entstanden ist.

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
2,16	3,40	20,48	32,60	0,80	1,33	0,33	0,98

H_2O	P_2O_5	F	SiO_2	Summe	ab O	Summe
1,25	32,33	6,96	0,11	102,73	2,93	99,80

(Geol. Fören. i. Stockholm Förhandl. **26**. 77—80; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 189—90. 1/11. 1905. Ref. BAUER.) HAZARD.

R. Lewis Cousens, *Über eine in Transvaal entdeckte radioaktive Substanz und Versuche mit ihr.* Das radioaktive Erz wurde im Alluvium gefunden, hauptsächlich aus Töpferton bestehend, mit gröberer Kieselerde zusammen vorkommend. Die Wrkgg. auf die photographische Platte waren ungleich, so dafs Vf. zu dem Schlusse kommt, dafs sie von Strahlen herrühren, die aus einer kleinen Menge entwickelter Emanation oder ihren Prodd. kommen, die zurückgehalten wird, wenn man das Präparat in einem geschlossenen Gefäfs aufbewahrt, während sie sie sonst in die Luft verstreut. Zu demselben Schlusse führen Verss. mit dem Elektroskop. Das Ergebnis der chemischen Unters. veranlafst den Vf. zu glauben, dafs die radioaktive

Substanz *Radium* ist, worauf auch das V. deutet. Die Theorie RUTHERFORDs, daſs Radium ein Prod. langsamer Umwandlung aus Uranium ist, will Vf. nicht annehmen, weil er in der Umgebung seines Erzes keine Spur Uran nachweisen konnte; er sieht im Radium vielmehr ein Umwandlungsprod. aus *Titanium*. Einzelheiten der Unterss. müssen im Original nachgelesen werden. (Chem. News **92**. 203—6. 3/11. 215—19. 10/11. 1905.) LEIMBACH.

Analytische Chemie.

K. Nowack, *Über die Grenzen der Verwendbarkeit des Malachitgrünagars zum Nachweise der Typhusbacillen im Stuhle.* Nach den Unterss. eignet sich Malachitgrünagar für die Fälle, in denen der Typhusbacillennachweis in sehr keimreichen Bakteriengemischen geführt werden soll, wo das Verhältnis der Typhusbacillen zu den Begleitbakterien sehr ungünstig, nicht aber die absolute Zahl der Typhusbacillen eine zu geringe ist. Für die Fälle, bei denen nur auf einige wenige und vielleicht sogar noch dazu geschädigte Typhusbacillen in der Aussaatmenge gerechnet werden kann, ist der Malachitgrünagar nicht geeignet, selbst dann nicht, wenn Begleitbakterien in geringer Menge vorhanden sind. Die Typhuskolonien sind auf Malachitgrünagar nicht von anderen Kolonien zu unterscheiden. Vf. verwandte das Malachitgrün Nr. 120 der Höchster Farbwerke in einer Konzentration von 1 : 2000 bis 2500, wie sie auch schon JORNS und KLINGER (Inaug.-Diss., Straſsburg 1904) empfohlen hatten. (Arch. f. Hyg. **53**. 374—96. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Ebler, *Allgemeiner Trennungsgang ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff.* Vf. bespricht die Vorschläge, welche gemacht worden sind, H_2S aus der Analyse als Gruppenfällungsmittel auszuschalten, und kommt zu dem Resultate, daſs diese doch im wesentlichen die Trennung auf die Eigenschaften der Sulfite stützen u. dadurch auch die Nachteile dieser Trennung mit in den Kauf nehmen. Grundlage des von ihm vorzuschlagenden Trennungsganges bildet das verschiedene Verhalten der Metalle mit NH_3, komplexe Kationen zu bilden. Bei der praktischen Durchführung müssen Sn u. Sb als unl. Metazinn-, bezw. Antimonsäure zuerst beseitigt werden, weil sie durch NH_3 nur teilweise gefällt werden. Arsensäure ist zuvor durch Dest. als Trichlorid oder Methylester oder durch Reduktion mit HJ und $NH_2 \cdot NH_2 \cdot 2HCl$ zu beseitigen oder unschädlich zu machen. Schlieſslich muſs die Oxydation der Manganosalze durch Zusatz eines Hydrazin- oder Hydroxylaminsalzes hintan gehalten werden. Letsteres ist vorzuziehen, weil Fe dann vollständig als Hydroxyd mit NH_3 fällt. Bei Anwesenheit von Edelmetallen, namentlich von Pd, ist der nachstehend skizzierte Gang nicht anwendbar:

Etwa 1 g der in W. oder HNO_3 l. Substanz übergieſst man in Porzellanschale mit HNO_3 u. raucht bis zur Trockne ab. Dies Verf. wird bis zur Beseitigung von allem Cl wiederholt. Ist ein Gemenge nur in Königswasser l., so verwendet man dies zuerst u. beseitigt dann wieder Cl durch Abdampfen mit HNO_3. Substanzen, die in Königswasser nur teilweise l. sind, behandelt man mit diesem. Den bleibenden Rückstand untersucht man nach gebräuchlichen Methoden. Komplexe Cyanverbb. werden durch Erhitzen des Gemenges mit HCl—HNO_3 im ERLENMEYERschen Kolben mit angeschliffenem Luftkühler $^1/_2$ Stde. lang zers. Das Filtrat wird wie oben behandelt. Sind im Rückstande noch Cyanverbb., so müssen diese durch Eindampfen mit H_2SO_4 und dann mit HNO_3 völlig beseitigt werden. Der bleibende Rückstand kann nach Behandlung mit h. verd. HNO_3 enthalten: $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$, $PbCl_2$, $AgCl$, SnO_2, SbO_2, SiO_2 und geglühte Oxyde. Das Filtrat F wird mit dem ersten F_1 vereinigt. Ein hierbei entstehender Nd. wird abfiltriert und mit dem zu-

erst erhaltenen Hauptrückstand $Nd._1$ vereinigt, der beim Abrauchen mit HNO_3 verblieben ist. Dieser enthält gegebenenfalls Metazinn- oder Metaantimonsäure, das F_1 die Metalle als Nitrate. $Nd._1$ hält bisweilen hartnäckig Cu, Pb, Bi und anderes zurück. Er wird zweckmäßig mit S + Na_2CO_3 geschmolzen; mit W. behandelt, bleiben die Metalle als Sulfide.

Entfernung von H_3PO_4 u. H_3AsO_4. Das Filtrat F_1 prüft man zunächst in der Kälte mit gesättigter Ammoniummolybdatlsg. auf H_3PO_4, dann durch Erwärmen auf Arsensäure. Ist keines von beiden vorhanden, so fällt man Ag mit HCl und behandelt das Filtrat F_2 direkt zur Abscheidung der Hauptgruppe $Nd._2$ mit NH_3 und Hydroxylaminchlorid. Anwesende Phosphorsäure wird mit HNO_3 u. Sn entfernt und Ag darauf mit HCl beseitigt. Ist H_3AsO_4 vorhanden, so bringt man das H_3PO_4-freie Filtrat F_1 zur Trockne, spült es mit konz. HCl in einen Fraktionierkolben, gibt 50 ccm Methylalkohol hinzu und in die Vorlage konz. HNO_3. Dann sättigt man die alkoh. Lsg. durch Einleiten von HCl und destilliert. Den verbleibenden Rückstand behandelt man zur Fällung der Gruppe $Nd._2$ mit NH_3 und $NH_2OH \cdot HCl$. Statt der Dest. kann man auch nach der Gleichung:

$$H_3AsO_4 + 2HJ = H_3AsO_3 + H_2O + 2J$$

in Ggw. von Hydrazinchlorid reduzieren (um J zu binden). Wegen der Einzelheiten vgl. das Original.

Die Lsg. F_2 kann Fe, Pb, Bi, Al, Cr, Hg, Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, As, Mg, Ba, Sr, Ca, K und Na enthalten. Man versetzt sie mit 10 ccm $NH_2OH \cdot HCl$ (1 : 5), übersättigt mit konz. NH_3 und erhitzt bis zum Verschwinden des Geruches, dann filtriert man den $Nd._3$ ab und wäscht mit h. W. $Nd._3$ enthält $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Hg, $Bi(OH)_3$, $Pb(OH)_2$. F_3 enthält farbloses Cuproammoniumchlorid, Ni, Co, Mn, Cd, Zn, Mg als komplexe NH_3-Verbb. (As als NH_4-Arsenit), Ba, Sr, Ca, K, Na als Cl-Verb. War H_3AsO_4 reduziert worden, so wird Hg als Metall erhalten, Cu als farbloses Cu-Ammoniumsalz.

Behandlung von $Nd._3$. Dieser wird in HNO_3 gel., mit konz. NH_3 übersättigt, gekocht, filtriert, gewaschen. $Nd._4$ enthält Fe, Pb, Bi, Al, Cr als Hydroxyde, Filtrat F_4 Hg. F_4 erwärmt man mit 5 ccm $NH_2OH \cdot HCl$ zur Abscheidung von Hg als Metall. $Nd._4$ wird in HCl gel., bis zur Verteilung der freien S. zur Trockne eingedampft, Rückstand mit W. aufgenommen. Beim Filtrieren bleibt $Nd._5$ als BiOCl. Das F_5 enthält $PbCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $CrCl_3$. In F_5 wird Pb als Sulfat abgeschieden. Das bleibende Filtrat F_6 gießt man in ein Gemenge von 20 ccm 20%ige NaOH u. 20 ccm 3—4%ig. H_2O_2 und erwärmt die Fl. 1/4 Stde. auf dem Wasserbad. Fe fällt als $Fe(OH)_3$ aus ($Nd._7$). Im Filtrat F_7 bleibt Na_2CrO_4 und $Al(NaO)_3$. Dieses kocht man, bis zum Verschwinden des NH_3-Geruches; dadurch fällt Al. Das Filtrat F_8 wird angesäuert, mit Hydroxylaminchlorid gekocht und schließlich nach Reduktion des Chromats zu Chromisalz durch NH_3 gefällt.

Behandlung von F_2. Durch Ansäuern fällt aus der farblosen Lsg. Cu-Salz mit NH_4J oder NH_4CNS. Das salzsaure Filtrat F_9 macht man mit NH_3 ammoniakal., gibt h. Schwefelammon hinzu und erwärmt es. Der $Nd._{10}$ enthält Sulfide von Mn, Cd, Ni, Co und Zn_4, das Filtrat F_{10} Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na eventuell $As(SNH_4)_3$. $Nd._{10}$ wird in HCl, event. unter Zusatz von HNO_3 gel., durch Abdampfen entsäuert und in ein Gemenge von 20 ccm 20%ig. NaOH und 20 ccm 3—4%ig. H_2O_2 eingetropft. Fällung ist Ni′- oder Ni″-Hydroxyd, $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_3$ und $Cd(OH)_2$. Alkal. Filtrat F_{11} enthält nur Zn. $Nd._{11}$ löst man in konz. HCl und gießt in ein Gemenge von H_2O_2 + NH_3. Fällung $Nd._{12}$ enthält Mn. Filtrat F_{12} wird durch Kochen von NH_3 befreit, mit HNO_3 versetzt, eingedampft, von NH_4-Salzen befreit. Rückstand löst man in wenig HCl, versetzt mit Na-Acetat und fällt Co mit KNO_2. In der Lsg. bildet man mit KCN die Salze $K_2Cd(CN)_4$, $K_2Ni(CN)_4$, $K_3Co(CN)_6$ in

alkal. Lsg. Davon trennt man Cd durch Schwefelammonium, im Filtrat weist man Co und Ni in bekannter Weise nach. Über die Modifikation bei Ggw. von As u. sonstige Einzelheiten ist das Original zu Rate zu ziehen. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 61 bis 85. 3/12. [18/10.] 1905. Heidelberg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

F. P. Treadwell u. E. Anneler, *Zur quantitativen Bestimmung des Ozons.* Die Vff. haben durch vielfache Verss. die gravimetrische Best. des O_3 nach LADENBURG und QUASIG nachgeprüft und mit den Resultaten in Beziehung gesetzt, welche durch saure und neutrale KJ-Lsg. erhalten werden. Die KJ-Lsg. wurde dabei nach TECLU in die gewogenen Glaskugeln gepreſst und alsdann nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 titriert.

I. Bei **Bestimmungen des O_3 mit neutraler KJ-Lösung** wurden z. B. folgende Werte durch Wägung und Titration in ( ) in Vol.-% O_3 gefunden: 1,63 (1,59), 5,04 (5,13), 4,26 (4,30), 4,46 (4,48), 3,29 (3,34).

II. Bestst. nach LADENBURG und QUASIG durch Überführung des O_3-O_2-Gemenges zeigen gröſsere Differenzen: 7,11 (6,66), 6,99 (5,84), wenn man das Gas langsam durch KJ-Lsg. leitet. Bei schnellem Durchleiten werden die Differenzen klein, z. B. 6,81 (6,81), 6,31 (6,39). Der ersteren Methode erkennen die Vff. den Vorzug zu.

III. **Bestimmungen mit saurer KJ-Lösung** führten, wie BRUNK, LADENBURG u. QUASIG schon zeigten, zu viel zu hohen Resultaten: 4,93 (7,72), 3,71 (5,32), 6,23 (8,37). Die beiden letzteren Autoren begründeten diese Erscheinung durch die Annahme von H_2O_2-B. nach der Gleichung:

$$4O_3 + 10HJ + H_2O = 5J_2 + H_2O_2 + 5H_2O + 3O_2.$$

Die Vff. konnten mit Titansulfat dessen B. nachweisen.

IV. **Verhalten des O_3 zu KBr** in saurer Lsg. entspricht der Gleichung: $O_3 + 2HBr = H_2O + O_2 + Br_2$. H_2O_2 wurde nicht beobachtet. Die Analysen gaben z. B. folgende Resultate: 5,20 (5,16), 7,94 (5,70), 3,24 (2,77). Die titrierten Werte sind durchweg geringer. KBr kann daher weder in saurer, noch in neutraler Lsg. für KJ verwendet werden.

V. Best. mit arseniger S. nach SORET-THÉNARD. Die Lsg. der As_2O_3 wurde ebenso wie oben in die Kugel gepreſst, nach einiger Zeit herausgelassen und titriert. Bei Gasgemischen mit wenigstens 4% O_3 sind sie so genau wie nach der KJ-Methode, bei niedrigerem O_3-Gehalt sind sie zu hoch. Die Absorption geht nur langsam von statten. Die Methode ist ebenso wie die sonst brauchbare mit Natriumbisulfit umständlich und nicht zu empfehlen. Vgl. hierzu das Original und für die praktische Ausführung TREADWELL, Lehrbuch, Bd. II, 3. Aufl., S. 497. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 86—97. 2/12. [21/10.] 1905. Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. Polytechn.) MEUSSER.

Otto Huber, *Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung von Sulfaten mit Benzidinchlorhydrat neben Thiosulfaten, Sulfiten u. Sulfiden.* Vf. hat das Verf. von MÜLLER und DÜRKES (Z. f. anal. Ch. **42**. 477; C. **1903**. II. 964) unter genauer Innehaltung der vorgeschriebenen Bedingungen nur unter Verwendung von KOH statt NaOH, nachgeprüft und die Genauigkeit des Verf. in den angegebenen Grenzen bestätigt gefunden. Zur direkten Best. von SO_3 neben Thiosulfat, Sulfit und Sulfid ist das Verf. nicht verwendbar, da auch diese Verbb. mit Benzidinchlorhydrat reagieren. Eine Best. der SO_3 nach Beseitigung oder Umwandlung der anderen Formen, also auf indirektem Wege ist zu ungenau, die durchschnittlichen Abweichungen betragen 2,26%. Bei dem Verf. selbst wirkt die noch immerhin sehr groſse Löslichkeit des Benzidinsulfats störend, während die von MÜLLER u. DÜRKES angeführten Adsorp-

tionserscheinungen auf das Resultat als weniger ausschlaggebend in Betracht kommen dürften. (Chem.-Ztg. **29**. 1227—29. 29/11. 1905.) Woy.

Charles E. Caspari u. **Leo R. A. Suppan**, *Eine rasche Methode für die Bestimmung von Arsentrioxyd.* Die bekannte Methode zur Best. von As_2O_3, wonach man das Sesquioxyd mit Hilfe von Na-Bicarbonat in W. löst und das entstehende Na-Arsenit mit Jod zu Na-Arseniat oxydiert, haben Vff. weniger zeitraubend zu gestalten gesucht u. schlagen drei Wege vor, auf denen die Unters. rasch und sicher zum Resultat führt. 1. As_2O_3 wird w. in verd. HCl gelöst und mit einem leichten Überschufs von NaOH versetzt. Der NaOH-Überschufs wird mit n. H_2SO_4 neutralisiert, zur neutralen Lsg. aber eine gesättigte $NaHCO_3$-Lsg. gegeben. Schliefslich wird mit einer Jodlösung von bekanntem Titer oxydiert. 2. As_2O_3 wird warm in verd. NaOH gelöst, die Lsg. abgekühlt und mit n. H_2SO_4 neutralisiert, mit einem Überschufs von gesättigter $NaHCO_3$-Lsg. versetzt u. wie gewöhnlich mit Jod titriert. 3. As_2O_3 wird in einer gesättigten $NaHCO_3$-Lsg. sd. gelöst, die Lsg. abgekühlt und zur Umwandlung von gebildetem Carbonat in Bicarbonat mit n. H_2SO_4 versetzt, dann aber mit einem Überschufs von gesättiger $NaHCO_3$ gemischt, um schliefslich wieder mit Jod titriert zu werden. Vff. selbst halten die zweite Methode für die bequemste; genau sind sie alle drei. (Pharmaceut. Review **23**. 334—38. November. [21/8.] 1905. St. Louis.) Leimbach.

A. Kleine, *Chrom- und Manganbestimmung.* Bei *Stahl* werden 5 g Späne in einem 500 ccm-Erlenmeyerkolben in 50 ccm HCl, D. 1,12, in der Wärme gel., zum Kochen erhitzt, mit 3 ccm HNO_3, D. 1,4, tropfenweise versetzt, die Lsg. zur Sirupdicke eingedampft, abgekühlt, mittels Ä.-Scheideapp. nach Rothe das Fe entfernt, die zur Trockne verdampfte Lsg. mit 10 ccm H_2SO_4 (1 : 10) aufgenommen, mit h. W. in einen 500 ccm-Kolben gespült, nach Zusatz von 150 ccm Ammoniumpersulfat (60 g im Liter W.) 15—20 Minuten gekocht, durch ein Asbestfilter abfiltriert und der Nd. mehrmals mit k. W. gewaschen. Zu dem Filtrat fügt man je nach der vorhandenen Menge Chrom mit einer Pipette 5—50 ccm $FeSO_4$-Lsg. (50 g $FeSO_4$ in 800 ccm W. und 200 ccm H_2SO_4) und titriert den Überschufs des letzteren mit $KMnO_4$-Lsg. zurück. Zum Vergleich titriert man ein gleiches Vol. $FeSO_4$-Lsg., mit W. verd., ebenfalls mit $KMnO_4$ und findet aus der Differenz diejenige Menge Fe, die durch die vorhandene Chromsäure in Oxyd übergeführt ist. Den Cr-Titer der $KMnO_4$-Lsg. erfährt man aus dem Fe-Titer × 0,31. — Bei Roheisen und swl. Chromstahl löst man 5 g mit 50 ccm HCl, D. 1,19, setzt 5 ccm HNO_3, D. 1,4, hinzu u. behandelt die von SiO_2 abfiltrierte, zur Sirupdicke eingeengte Lsg. weiter im Schüttelapp. wie oben. — Bei Stahl mit hohem Cr-Gehalt wird man natürlich das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen auffüllen und davon einen bestimmten Teil zur Best. benutzen. Der Nd. (*Mangansuperoxydhydrat*) wird mit dem Asbestfilter im Kolben mit 10 ccm H_2SO_4 (1 : 3) und etwa ebensoviel Oxalsäurelsg. (47,5 g Oxalsäure in 2 l W. werden mit einer Mischung von 3200 ccm W. und 800 ccm H_2SO_4, D. 1,84, vermengt) gel., mit h. W. auf 200—300 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt, behufs Lsg. event. nochmals mit Oxalsäure versetzt u. mit $KMnO_4$ titriert. Ebenso titriert man eine gleich grofse Menge Oxalsäure, wie zur Lsg. des Nd. erforderlich gewesen, nach dem Verdünnen mit h. W. direkt mit $KMnO_4$-Lsg. u. findet so aus der Differenz × dem Titer der $KMnO_4$-Lsg. auf Mn den Gehalt an Mn. Man mufs, wie Ledebur angegeben, den Titer der $KMnO_4$-Lsg. auf Fe mit 0,501 multiplizieren, um den Titer auf Mn zu erhalten. (Stahl u. Eisen **25**. 1305—6. 15/11. 1905.) Roth-Breslau.

F. G. Wiechmann, *Die polarimetrische Bestimmung des Zuckers.* Watts und Tempany kommen (West Indian Bulletin **6**. 1) zu der Schlufsfolgerung, dafs ein

sehr bedeutender Fehler in die polarimetrische Best. des Zuckers gelangt, wenn das durch den Bleind. ausgefüllte Vol. nicht berücksichtigt wird, dafs dagegen beim Arbeiten in tropischer Temperatur in der Nähe von 30° der durch das Vol. des Bleind. verursachte Irrtum in hohem Grade die durch die Temperaturwrkg. auf die optische Aktivität des Zuckers und auf den Quarskeil des SCHMIDT und HAENSCHschen Polarimeters erzeugten Fehler wieder ausgleicht. Daher hätten tropische Beobachtungen, bei denen keine Korrekturen eingeführt sind, mehr Übereinstimmung mit theoretisch genauen Lesungen als die, bei welchen für die Temperaturwrkg. auf die optische Aktivität des Quarzes und des Zuckers Korrekturen gemacht sind, während die Einw. des durch den Bleind. ausgefüllten Vol. übersehen ist. Die genannten Autoren lösen 26 g Zucker zu 100 ccm und klären erst die zur Marke gefüllte Fl. mit wasserfreiem, basisch essigsaurem Blei unter Vermeidung eines Überschusses. Vf. hält das Beobachtungsmaterial, auf Grund dessen WATTS und TEMPANY zu ihren Folgerungen kommen, für unzureichend. WILEY behandelt die Frage des Temperatureinflusses auf die spezifische Drehung des Zuckers mit grofser Vorsicht, seine Korrektionstabelle hat sich dann auch in der Praxis als unhaltbar erwiesen. Die Arbeitsweise, die von der Pariser internationalen Kommission für die Zuckeranalyse vereinbart ist, macht eine Korrektur überhaupt überflüssig, sobald die Polarisation bei derselben Temperatur vorgenommen wird, bei welcher das Kölbchen geeicht ist. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905**. 1134—38. Nov. 1905.) WOY.

Wilhelm Morres, *Untersuchungen über eine einfache und zuverlässige Methode zur Haltbarkeitsprüfung der Milch.* Für Molkereien ist es von grofser Wichtigkeit, auf irgend eine Weise die Haltbarkeit der Milch beurteilen zu können, da durch eine geringe Menge sers. Milch eine grofse Menge guter Milch infiziert und schlecht haltbar werden kann, und die an den Käufer abgegebene Milch eine gewisse Zeitlang das Kochen ohne Gerinnung aushalten mufs. Die Kostprobe ist nur ganz grob. Die Kochprobe ist umständlich und läfst nur diejenigen Sorten erkennen, die im Augenblicke der Prüfung das Kochen nicht mehr aushalten, trifft aber nicht die gefürchtete Klasse der Milchproben, die erst nach kurzer Stehzeit infolge fortschreitender Zers. beim Kochen gerinnen. Der Säuregehalt der Milch ist allein kein Mafsstab für die Haltbarkeit der Milch. Vf. hat deshalb seine besondere Aufmerksamkeit der Alkoholprobe zugewandt, die sich hierbei als sehr brauchbar erwiesen hat, sobald die Alkoholstärke und das Verhältnis von A. und Milch genau innegehalten werden. Es ist ein reiner A. von 68 Vol.-% zu verwenden; denaturierter Spiritus ist trotz GERBERs Angaben, er sei brauchbar, nicht ohne wesentliche Verschiebung der Rk. verwendbar. Während 5,5 Säuregrade der niedrigste Punkt ist, bei dem Milch beim Erhitzen deutlich gerinnt, bewirkt 68 Vol.-%ig. A. schon Gerinnung bei 4 Säuregraden. In mehreren Fällen wurden Milchproben auch bei geringeren Säuregraden durch A. gefällt und dadurch als schlecht haltbar gekennzeichnet, während die Säurebildung nicht entsprechend anstieg, die Milch aber tatsächlich sich nur schlecht hielt. Gerade in der Auffindbarkeit derartiger Milch liegt ein besonderer Wert der Alkoholmethode. Man gibt 2 ccm Milch zu 2 ccm A. von 68 Vol.-%. Die Gröfse der entstehenden Flocken ist zugleich ein Mafs für die mehr oder weniger starke Gerinnfähigkeit der Milch. Saure Milch gerinnt in grofsen Flocken. Ein Zusatz von Lakmus, der von anderer Seite empfohlen ist, beeinträchtigt die Schärfe der Rk. und ist aufserdem wegen der schlechten Haltbarkeit der lakmushaltigen A.-Lsg. nicht empfehlenswert. (Milch-Ztg. **34**. 573—75. 25/11. u. 585—86. 2/12. 1905. Marienburg-Siebenbürgen.) WOY.

H. Bechhold, *Die Hemmung der Nylanderschen Zuckerreaktion bei Quecksilber- und Chloroformharn.* Die NYLANDERsche Probe auf Traubenzucker wird erheblich

gehemmt, wenn der *Harn* von Personen herrührt, die zufällig oder medikamentös mit Hg oder dessen Salzen in Berührung gekommen sind und das Hg resorbiert haben. Auch zugesetztes $HgCl_2$, Hg-Albuminat und -Peptonat, in etwas stärkerem Maſse noch Sublamin ($HgSO_4$-Äthylendiamin) u. Hydrargyr thymolo-acetic. wirken hemmend, aber sehr viel schwächer als das Hg, das den Organismus passiert hat. Auch zugefügtes $CHCl_3$ wirkt hemmend. Diese Erscheinungen können praktisch bei der Unters. von Syphilitikern auf Zucker von Wichtigkeit sein und mahnen zur Vorsicht bei Anwendung der NYLANDERschen Probe. — Da die starke Hemmungswrkg. erst nach längerem innerlichen Gebrauch von Hg auftritt, kann andererseits die Probe dazu dienen, eine Sättigung des Organismus mit Hg zu entdecken. Dieses ist von Bedeutung für Chirurgen und Bakteriologen, die im Beruf viel mit Hg in Berührung kommen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 371—75. 20/11. [20/10.] 1905. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. experim. Therap.) NEUBERG.

W. A. Puckner, *Die Bestimmung des Kaffeins bei Gegenwart von Acetanilid.* Vf. ist nach zahlreichen Vorverss. zu folgender Methode der Best. des Kaffeïns neben Acetanilid gekommen: Ein mit 2 ccm n. H_2SO_4 sauer gemachte, mit W. auf 30 ccm verd. Lsg. von ca. 0,1 g Kaffeïn u. ca. 0,5—1,5 g Acetanilid wird mit fünfmal 20 ccm Chlf. ausgeschüttelt, das Chlf. wird von den Extraktionen nach Filtration durch Asbest auf dem Wasserbade langsam abdestilliert, die Destillationsflasche aber dreht man, wenn kein Chlf. mehr übergeht, bis Kristallisation eintritt, trocknet dann entweder bei 50—60° während 12—24 Stunden oder bei 95—100° während 2 Stdn. und wägt schlieſslich. Jetzt fügt man 50 ccm W. hinzu u. erhitzt langsam zum Kochen. Aus der k. gewordenen Lsg. scheidet sich sicher beim Einimpfen einiger fertigen Kriställchen das Acetanilid ab. Zu der durch einen Wattepfropf filtrierten Lsg. gibt man im ERLENMEYERschen Kolben 1 ccm KJ U.S.P. u. 25 ccm $^1/_5$-n. Jodlsg., 25 g Jod und 36 g KJ in 1000 ccm W., u. schüttelt $^1/_2$ Stde. lang. Die klare Lsg. wird durch ein Asbestfilter abgegossen, schlieſslich auch der Nd. auf das Filter gebracht u. mit 25 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg., der 0,25 ccm HCl zugesetzt sind, ausgewaschen. Mit einer Lsg. von 2 g Na-Sulfit in 10 ccm W., die man sich in dem ERLENMEYERschen Kolben hergestellt hat, um auch dort haftende Spuren des gebildeten Kaffeïntrijodids zu lösen, übergieſst man den Nd. auf dem Filter u. fängt die neue Lsg. im Scheidetrichter auf, wäscht mit insgesamt 15 ccm W. nach, schüttelt das Kaffeïn mit fünfmal 10 ccm Chlf. aus und verfährt mit den Extraktionen wie oben, trocknet bei 95—100° während 3 Stdn. und wägt. Das Gewicht des Acetanilids erhält man als Differenz des Gesamt- u. des Kaffeïngewichtes. In 10 Kontrollverss. wurden zwischen 98,0 und 99,1% des vorhandenen Kaffeïns u. zwischen 99,98 und 100,40% Acetanilid gefunden. (Pharmaceut. Review **23**. 345 bis 350. November 1905.) LEIMBACH.

Utz, *Beiträge zur Petroleumuntersuchung.* Während man mittels der Chlf.-A.-Mischung nach dem Vorgange von RICH u. HALPHEN (DINGL. Pol. J. **295**) amerikanische von europäischen Petroleumsorten leicht unterscheiden kann, ist es nach Vf. mittels dieses Verf. nicht möglich, russisches, rumänisches, österreichisches u. galizisches Petroleum als solche zu identifizieren, da letztere Petroleumsorten sämtlich annähernd die gleichen Werte ergeben. Die Löslichkeit der zwischen 150 u. 270° übergehenden Anteile der verschiedenen Petroleumsorten in Chlf.-A.-Mischung ist annähernd gleich der Löslichkeit der betr. Petroleumproben. Selbst die Refraktion der einzelnen Fraktionen (vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **10**. 250; C. **1903**. II. 1478) nimmt mit dem Kp. u. der geringen Löslichkeit in Chlf.-A.-Mischung zu. Auch der Brechungsindex der zwischen 150 und 270° übergehenden Fraktionen kommt dem der Ölproben selbst annähernd gleich. Ebenso wie mit der Chlf.-A.-

Mischung kann man durch die Best. der Brechungsindices der einzelnen Fraktionen entscheiden, ob eine vorliegende Petroleumprobe amerikanischen oder europäischen Ursprungs ist. Dagegen kann man auch mit Hilfe des Refraktometers die einzelnen europäischen Petroleumsorten, wie russisches, rumänisches, galizisches und österreichisches Petroleum, nicht voneinander unterscheiden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 293—96. Dez. 1905. Würzburg.) ROTH-Breslau.

Technische Chemie.

H. Keil, *Versuche, aus Wässern mit hohem Gehalt an kohlensaurem Magnesium bei gleichzeitig hohem Gipsgehalte das kohlensaure Magnesium durch Zusatz von Kalkmilch zu entfernen. Brauwässer*, welche im Hektoliter ca. 10 g $MgH_2(CO_3)_2$ u. entsprechend viel Gips enthalten, sind für die Bierbereitung zu beanstanden, da sich diese Stoffe, wie quantitative Verss., die in Gemeinschaft mit **Deinhardt** u. **Hildebrandt** ausgeführt wurden, ergaben, fast vollständig miteinander umsetzen u. das entstehende $MgSO_4$ in höchst ungünstiger Weise auf das Bier einwirkt. Um die kohlensauren Mg- und Ca-Salze aus dem W. zu fällen, kann in der Praxis nur Kalkmilch in Frage kommen. Bei Fällung in der Kälte wurde ein Drittel, in der Warmwasserreserve bei ca. 50° nur ein Viertel der Magnesia gefällt. Wurde das W. erst gekocht, die abgeschiedenen kohlensauren Salze abfiltriert und das Filtrat in der Kälte, bezw. bei 50° gefällt, so wurde in beiden Fällen insgesamt auch nur je ein Drittel des Mg gefällt. Demnach wäre die Fällung ohne vorheriges Kochen in der Kälte am einfachsten, doch ist die Wrkg. zu gering. Man muſs vielmehr W. von obiger Zus. mit Kondenswasser von der Dampfkochung verschneiden oder anderes W. verwenden. (Wchschr. f. Brauerei **22**. 665—66. 18/11. 1905. Berlin. Analyt. Lab. d. Versuchs- und Lehranstalt f. Brauerei.) HAHN.

Oskar Simmersbach, *Magnetische Aufbereitung phosphorreicher Eisenerze in den Vereinigten Staaten von Amerika.* Vf. beschreibt die elektromagnetische Aufbereitung der phosphorreichen Mineville-Eisensteine von WITHERBEE, SHERMAN & COMP., Port Henry, N.-Y. Die Anlage besteht aus 3 Hauptabteilungen, der Zerkleinerungs-, der Erzscheidungs- und der Wiederaufbereitungsanlage. Aus z. B. 800 t Roherz mit 59,59% Fe und 1,74% P wurden 680 t Aufbereitungsprodd. mit 67,34% Fe und 0,675% P neben apatitischen Prodd. (je 60 t) mit a) 3,55% Fe und 12,71% P, u. b) 12,14% Fe u. 8,06% P gewonnen, die als Düngemittel Verwendung finden können. In anderen Fällen können die sich ergebenden Abfälle zur Mörtel-, Betonbereitung oder dergl. angewendet werden. Bezüglich der Einrichtung der vier in der Aufbereitungsanlage zur Verwendung kommenden magnetischen Erzscheider, Wenström-, Rowand-Type F-, Ball & Norton- und Wetherill-Type E-Separatoren sei auf das Original verwiesen. (Stahl u. Eisen **25**. 1296—1300. 15/11. 1905.) ROTH-Breslau.

Otto Brücke, *Tetrachlorkohlenstoff als technisches Fettlösungsmittel.* Gegenüber STERN (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 236; C. **1905**. II. 1396) weist Vf. darauf hin, daſs bei einer Ölsaatextraktionsanlage der höhere Anschaffungspreis einer Apparatur für Tetrachlorkohlenstoff sich weit eher durch die Ersparnisse an Feuerversicherungsprämie ausgeglichen sein wird, als bei einer gleich groſsen Knochenextraktionsanlage. Im übrigen führt der Verfasser eine Berechnung an, die er bereits in der Zeitschrift Naphta gegenüber HIRSCH (Seifensiederzeitung **32**. 799) aufgestellt hat, und nach der die Arbeitsweise mit CCl_4 sich selbst unter ungünstigen Verhältnissen besser als mit Bzn. stellt. Allerdings ist durchaus erforderlich, daſs

der CCl_4 von guter Beschaffenheit, u. daſs die ganze Apparatur u. Armatur sachgemäſs sind. Ein Vorzug des CCl_4 ist nach Vf. noch, daſs derselbe auch aus feuchten Substanzen Öle zu lösen vermag, so daſs ein Vortrocknen der feuchten Ölsaaten, Knochen etc. nicht erst nötig ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **12**. 299—301.) ROTH-Breslau.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neuen Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei.* Forts. von C. **1905**. II. 721. (Mon. scient. [4] **19**. II. 881—90. Dez. 1905.) PRAGER.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Fortschritte und Neuerungen in der Herstellung und Verwendung photographischer Präparate.* Ein Überblick über die Arbeiten im Jahre 1904. (Die Chem. Ind. **28**. 671—76. 15/11. und 711—16. 1/12. 1905.) ROTH-Breslau.

W. Schellens, *Über das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalzlösungen.* Vf. untersuchte die Fähigkeit der Fasern, Metallsalze und Hydroxyde aus ihren Lagg. aufzunehmen. Hierbei treten ähnliche Verhältnisse zu Tage wie bei den Farbstoffen. Es scheinen zwei Vorgänge nebeneinander zu verlaufen: Durch die Kapillaritätswirkung der Fasern wird die Konzentration der Metallsalzlagg. verringert; die Faser hält einen Teil des gel. Salzes zurück, ohne eine Zerlegung desselben in S. u. Base zu bewirken. Andererseits üben die Fasern eine Fixierungswirkung aus, indem sie bei Behandlung mit Metallsalzlag. einen Teil der Base in der Weise aufnehmen, daſs sie ohne Anwendung chemischer Agenzien nicht mehr von der Faser zu trennen ist. Vf. benutzte zu seiner Unters. als Fasermaterial *Baumwolle*, *Filtrierpapier*, *Fruchthaare von Eriodendron anfractuosum*, *Jute*, *tierische Wolle* u. verschiedene Sorten *Seide*. Von Metallsalzen wurden angewandt: *Eisenchlorid*, *Eisenacetat*, *Sublimat*, *Quecksilbercyanid*, *Quecksilberacetat*, *Bleinitrat*, *Kaliumdichromat*, *Kaliumnitrat*. Bezüglich der in den einzelnen Fällen erhaltenen Zahlenwerte muſs auf das Original verwiesen werden. Von den Resultaten der Unters. sei folgendes hervorgehoben. Die Fasern nehmen aus verd. Lagg. von $FeCl_3$ relativ mehr Fe auf, als aus konz., aus alkoh. Lagg. mehr als aus wss. Lagg., aus Eisenacetatlsg. mehr als aus Eisenchloridlsg. Die strukturlose Zellulose verhält sich ebenso wie die Baumwollfaser (Watte); dagegen liefert ausgefällte Seide wesentlich kleinere Werte als die Seidenfaser. Quecksilbercyanid, welches bekanntlich kein meſsbares Leitvermögen besitzt, zeigt auch gegenüber den Fasern ein besonderes Verhalten; es wird wohl absorbiert, aber fast gar nicht fixiert. Die normal dissociierte Quecksilberacetatlsg. lieferte dagegen wieder hohe Absorptions- und Fixationswerte. Bleinitrat wurde von allen Fasern absorbiert, aber nur von Eriodendron, Wolle und Seide, nicht von Watte und Baumwolle, fixiert. Aus Kaliumdichromatlsg. wurde von Eriodendron, Seide, Jute und Wolle Chromoxyd fixiert; Kalium geht nicht mit an die Faser. Kaliumnitrat wird von allen Fasern, wenn auch ungleich schnell, reduziert; am langsamsten reduziert Papierfaser, am schnellsten Seide.

Vf. stellte noch fest, daſs *Jodlösung* zwar auf reine Zellulose ohne Wrkg. ist, daſs jedoch von Eriodendron, Seide, Jute, Wolle Jod fixiert wird. (Arch. der Pharm. **243**. 617—27. 28/11. [17/10.] 1905. Straſsburg.) PRAGER.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 32a. Nr. 164619 vom 9/3. 1904. [6/11. 1905].

Jacob Bredel, Höchst a/M., *Verfahren zur Erzeugung von Gegenständen aus geschmolzenem Quarz.* Um ein Eingehen von Luftblasen in den geschmolzenen Quarz u. ein zu schnelles Abkühlen desselben bei seiner Formgebung zu verhindern, wird das Schmelzgut aus dem Schmelzbehälter durch einen luftleeren Kanal in die ebenfalls luftleere Gießform geleitet. Kanal und Form werden dabei ebenfalls bis auf die Schmelztemperatur des Quarzes beheizt.

Kl. 40a. Nr. 165455 vom 24/3. 1905. [18/11. 1905].

Zinkgewinnungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren der Zugutemachung von zinkhaltigen Erzen und Hüttenerzeugnissen.* Das geröstete oder ungeröstete Gut wird mit Schwefelsäuren ausgelaugt und das Zink mittels Ätznatrons als *Zinkhydroxyd* gefällt. Dabei wird in der nach Entfernung dieses Nd. erhaltenen *Natriumsulfatlauge* durch Behandeln mit Ätzkalk ein Teil des Sulfats wieder in Ätznatron zurückverwandelt, um von neuem zur Fällung frischer Mengen Zinksulfatlauge zu dienen. An Stelle von Ätzkalk kann zur Regenerierung der Ätznatronlauge aus der Natriumsulfatlauge bei genügend kalkhaltigem Gute das geröstete Gut selbst als Kaustisiermittel benutzt werden. Ist das Gut dolomithaltig, so wird die bei der Laugung mit Schwefesäure erhaltene Lsg. von *Zinksulfat* und *Magnesiumsulfat* so in zwei Teile geteilt, daß der Gehalt an Magnesiumsulfat des einen Teiles dem Zinksulfatgehalt des anderen Teiles möglichst äquivalent ist, worauf der erste Teil mit der Ätznatron-Natriumsulfatlsg. behandelt und der herbei erhaltene Nd. von Zink- und Magnesiumhydroxyd als Fällungsmittel für den zweiten Teil benutzt wird, infolge dessen ein nur wenig Magnesiumhydroxyd enthaltendes Zinkhydroxyd erhalten wird.

Kl. 42i. Nr. 165512 vom 28/6. 1904. [17/11. 1905].

William Henry Bristol, Hoboken (V. St. A.), *Kombiniertes Thermoelement besonders zum Messen hoher Temperaturen.* Man hat schon zur Verbilligung von aus Platin und Platinlegierungen bestehenden Thermoelementen die Verbindungsleitung zwischen dem teuren Platinelement und dem Meßinstrument aus billigem, weniger widerstandsfähigem Metall hergestellt. Bei dem neuen Thermoelement werden nun aus gleichem Grunde die Verbindungsstellen zwischen dem Primärelement und den Leitungsdrähten ziemlich nahe an die h. Lötungsstelle des Primärelements herangebracht, u. es werden die Verhältnisse so gewählt, daß die sekundären Thermoströme, welche durch die Zuführung von Wärme nach den Verbindungsstellen zwischen den teuren und billigen Metallen entstehen, einander aufheben und neutralisieren, so daß der Erfolg derselbe ist, als wenn das Primärelement sich einheitlich bis zu den kalten Enden erstreckte.

Kl. 45l. Nr. 165354 vom 24/6. 1902. [15/11. 1905].

F. Sauer, Potsdam, *Verfahren zur Abtötung schädlicher Lebewesen in geschlossenen Räumen unter gleichzeitiger Desinfektion dieser Räume durch Gasgemische.* An Stelle der bisherigen Zumischung von giftigen Gasen zu der in den Räumen enthaltenden Luft soll nun letztere durch ein schwereres Gas, welches an der tiefsten Stelle des betreffenden Raumes eingeleitet wird, allmählich nach oben verdrängt werden.

Um gleichzeitig auf mikrobe Krankheitserreger tötend zu wirken, werden dem Verdrängungsgase entsprechende Mengen desinfizierender Gase oder Dämpfe beigemischt.

Kl. 48b. Nr. 165249 vom 19/8. 1904. [13/11. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 163544 vom 11/6. 1904; vgl. C. **1905**. II. 1704.)

Hugo Krieger, Düsseldorf, *Vorrichtung zum Entfernen des überflüssigen Zinks aus versinkten Röhren.* Die Vorrichtung des Hauptpatentes wird dahin verbessert, dafs der Abstreifstopfen aus mehreren federnd angeordneten Teilen besteht, so dafs sich die Asbeststücke, die auf den Armen sitzen, fest an die innere Wandung des Rohres anlegen u. das Zink abstreifen; dabei sind die Asbeststücke auf den Armen entsprechend den verschiedenen Rohrweiten verstellbar.

Kl. 48b. Nr. 165977 vom 19/5. 1903. [15/11. 1905].

L. Gührs Wwe., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines schmelsflüssigen, aluminiumhaltigen Zinkbades zur Erzeugung hochglänzender Zinküberzüge.* Zur Herst. von glänzenden Zinküberzügen, die aufserordentlich fest an der Unterlage haften, wird nun ein Zinkbad verwendet, bei dessen Herst. mit dem *Zink* gleichzeitig ca. 0,5% *Aluminium* und 0,2% *Wismut* eingeschmolsen werden. Dabei werden Aluminium u. Wismut zweckmäfsig in Form einer *Zink-Aluminium-Wismutlegierung* zur Anwendung gebracht.

Kl. 53i. Nr. 165037 vom 11/11. 1904. [4/11. 1905].

Willem Jansen Jan Hendrikszoon, S'Gravenhage, *Verfahren zur Herstellung einer Oxyhämoglobinlösung.* Das Verf. besteht darin, dafs eine in bekannter Weise mit Kochsalzlsg. behufs Entfernung der letzten Serumteile centrifugierte Blutkörperchenmasse mit Asbest und W. in einem Schüttelapp. behandelt und hierauf die Oxyhämoglobinlsg. von dem das Stroma zurückhaltenden Asbest durch Filtrieren getrennt wird.

Kl. 78b. Nr. 165090 vom 13/4. 1904. [10/11. 1905].

J. D. Riedel, A.-G., Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Polythionsäuren und Sulfopolythionsäuren für die Zwecke der Zündholsfabrikation.* Die zur Herst. von *Zündhölser-Zündmassen* empfohlenen *Polythionate* u. *Sulfopolythionate* (Pat. 105061 und 157424; vgl. C. **1900**. I. 494 u. C. **1905**. I. 1450) werden nun erhalten, wenn man auf die aus l. *Thiosulfaten* durch *Bariumsalse* oder andere als Fällungsmittel brauchbare Salze gefällten Thiosulfate Kupferoxydsalze gemäfs der Gleichung:

$$2BaS_2O_3 + CuSO_4 = CuBaS_4O_6 + BaSO_4$$

einwirken läfst. Geschieht letzteres in Ggw. von fein verteiltem Schwefel, so werden die Sulfopolythionate erhalten.

Kl. 80b. Nr. 164536 vom 21/9. 1902. [6/11. 1905].

Walther Mathesius, Hörde i. W., *Verfahren zur Herstellung eines zementartigen hydraulischen Pulvers aus Hochofenschlacke.* Die Herst. dieses hydraulischen zementartigen Pulvers geschieht nach Analogie des dem gleichen Erfinder geschützten Verf. zur Zerkleinerung und Aufschliefsung von Thomasschlacke durch Dämpfen der letzteren (Pat. 137345, Kl. 16) in der Weise, dafs nun die erstarrte *Hochofenschlacke* in geschlossenen Gefäfsen der Einw. von gespanntem Wasserdampf bis zum Zerfall in Pulverform ausgesetzt wird.

Kl. 85c. Nr. 165414 vom 9/8. 1904. [9/11. 1905].

Friedrich Wilhelm Dünkelberg, Wiesbaden, *Vorrichtung zur chemischen,*

mechanischen und biologischen Reinigung von Wasser. Ein äufserer wasserdichter Cylindermantel von etwa 3,60 m lichter Weite und 4,0—5,0 m Höhe aus Backsteinmauerung oder Stampfbeton, auf wasserdichtem Fundament, umgibt mehrere eiserne, verzinkte, fein geschlitzte Röhren, die in ausgesparten Nischen desselben angeordnet sind und eine gröfsere Anzahl aufrecht- und übereinanderstehender Drainröhren aus Ton u. dgl. umschliefsen, welche das rohe W. vorreinigen und durch etwa 0,7 mm offene Schlitze in der metallischen Umhüllung fein verteilt in das eigentliche, nun folgende Filtermaterial (Koks- und dann Sandschicht) gelangen lassen. Ein innerer Cylinder von etwa 1 m lichter Weite ist von zahlreichen, mit feinkörnigem Kies gefüllten Drainrohren wagerecht durchbrochen, die das W., welches in dem zwischen beiden Cylindermänteln enthaltene, oben genannte Filtermaterial gereinigt worden ist, in den Hohlraum des inneren Cylinders gelangen lassen, von dessen Boden es nach Bedarf abfliefsen kann. Dabei durchtränkt die Luft vom inneren Cylinder aus durch die zahlreichen Öffnungen ständig das Filtermaterial und steigert dessen reinigende Kraft.

Bibliographie.

Altishofen, E. P. v., Die Chemie des Gärtners und Landwirts. Berlin 1905. 8. m. Figuren. Gebunden. Mark 2,50.

Barral, E., Précis d'Analyse chimique quantitative. Paris 1905. 8. 864 pg. av. 310 figures. Mark 10.

Du même auteur: Précis d'Analyse chimique qualitative. 1903. 496 pg. av. 144 figures. Mark 6.

Bermbach, W., Die Akkumulatoren, ihre Theorie, Herstellung, Behandlung und Verwendung, mit Berücksichtigung der neueren Sammler. Leipzig 1905. 8. VII u. 173 SS. m. 25 Figuren. Mark 3.

Berthelot, M., Traité pratique de Calorimétrie chimique. 2. édition, revue et corrigée. Paris 1905. 8. XIII et 317 pg. av. 27 Figures. Mark 5.

Binz, A., Verwendung der wichtigeren organischen Farbstoffe. Praktische Übungen im Unterrichtslaboratorium. Bonn 1905. gr. 8. VIII und 43 SS. mit 4 Figuren. Mark 1.

Borgman, J., Die Rotlederfabrikation. Praktisches Handbuch für die gesamte Lederfabrikation. Bearbeitet von O. KRAHNER. Teil II: Die Oberlederfabrikation. Berlin 1905. gr. 8. VIII u. 194 SS. m. Abbildungen. Mark 8.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1904—1905. 396 u. 202 SS. m. Abbildungen. Mark 20.

Brühl, J. W., Die Entwicklung der Spektrochemie. Berlin 1905. 8. 37 SS. Mark 1.

Burg, C. L. Van der, Atlas met graphische voorstellen van de chemische Samenstelling van 267 Voedingsmiddelen in Nederlandsch-Indië. Amsterdam 1904. gr. 8. VI u. 34 pg. m. 6 colorierten graphischen Tafeln. Mark 3.

Charrin, Les Poisons de l'organisme. Poisons du tube digestif. 2. édition. Paris 1905. 8. 199 pg. Mark 2.

Deventer, C. M. Van, Beknopte Scheikunde der Metalen. Amsterdam 1904. 8. 66 pg. m. Schreibpapier durchschossen. cart. Mark 2.

Foveau de Courmelles, Traité de Radiographie médicale et scientifique. Avec préface par A. D'ARSONVAL. 2. édition, revue et augmentée. Paris 1905. 8. 510 pg. av. 176 figures. Mark 8,50.

Haber, F., Thermodynamik technischer Gasreaktionen. 7 Vorlesungen. München 1905. gr. 8. XV und 296 SS. mit 19 Figuren. Leinenband. Mark 10.

Jahrbuch, Technisch-chemisches, 1903. Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Herausgegeben von **R. Biedermann**. Jahrgang 26. Braunschweig 1905. 8. m. 36 Figuren. Leinenband. Mark 15.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer u. W. Kerp**. Für 1898. Heft XI. Braunschweig 1905. gr. 8. SS. 2891—3091. Mark 8.

Jahrgang 1898, jetzt vollständig, 3094 SS. Mark 122.

Jumeau, L. P., Le Phosphate de Chaux (gisements connus) et les exploitations aux Etats-Unis en 1905. Paris 1905. 8. 200 pg. av. 1 carte et 34 figures. Mark 8,50.

Ketzscher, P., Leitfaden der anorganischen Chemie. Leipzig 1905. 8. XII u. 84 SS. Leinenband. Mark 1,60.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 3., umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben von **R. Börnstein u. W. Meyerhoffer**. Berlin 1905. 4. XVI u. 861 SS. Leinenband. Mark 36.

Lassar-Cohn, Die Chemie im täglichen Leben. Gemeinverständliche Vorträge. 5., verbesserte Auflage. Hamburg 1905. 8. VII u. 329 SS. m. 22 Figuren. Leinenband. Mark 4.

Lueger, O., Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften. Im Verein mit Fachgenossen herausgegeben. 2., neu bearbeitete Auflage. (8 Bände.) Band II. Stuttgart 1905. Lex. 8. 800 SS. mit Abbildungen. Halbfranzband. Jeder Band Mark 30.

Minet, A., Le Four électrique; son origine, ses transformations et applications. Fascicule 1. Paris 1905. 8. pg. 1—74 av. portraits et 49 figures. Mark 4.

Nitroglycerinsprengstoffe. — Versuche zur Prüfung der Empfindlichkeit gefrorener u. halbgefrorener Nitroglycerinsprengstoffe gegenüber plastischen. Berlin 1905. 4. 36 SS. Mark 1.

Inhalt: **Will, W.**, Mitteilungen aus der Centrale für wissenschaftlich-technische Untersuchungen zu Neubabelsberg. — Berichte der Kgl. Bergwerksdirektion zu Saarbrücken.

Papius, K. v., Das Radium und die radioaktiven Stoffe. Gemeinverständliche Darstellung nach dem gegenwärtigen Stande der Forschung. Berlin 1905. 8. VIII und 90 SS. mit 36 Figuren. Mark 2.

Pellizza, A., Chimica delle Sostanze coloranti. Teoria ed applicazione alla tintura delle fibre tessili. Milano 1905. 12. VIII e 840 pg. Mark 4,50.

Possanner, B. v., Chemische Technologie der landwirtschaftlichen Gewerbe. 4. Auflage. 4 Bände. Wien 1905. gr. 4. 1600 SS. mit 12 Plänen, 87 Tafeln (17 in Farbendruck) und 2000 Figuren. Mark 36.

Einzeln: Band I: Wasser und Wärme, Stärkefabrikation, Bierbrauerei. Mark 10. — Band II: Zuckerfabrikation. Mark 10. — Band III: Spiritusfabrikation, Essigerzeugung, Weinbereitung etc. Mark 12. — Band IV: Industrie der Mineralöle und Fossilien. Mark 4.

Ritsema, J. C., en **Sack, J.**, Index Phytochemicus. Stelselmatig overzicht van alle Plantenstoffen, naar het Koolstofgehalte gerangschikt. Met opgave van de formule, de synomiemie, de percentische Samenstellung, het molecuulgewicht, het Kook-en smeltpunt, alsmede de literatur. Bewerkt in het Laboratorium van het Koloniaal Museum te Haarlem. Amsterdam 1905. gr. 8. 86 pg. Mark 7.

Schluſs der Redaktion: den 25. Dezember 1905.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von:

G. A. Hagemann

Studien über das Molekularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1.20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0.60.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Karlstr. 11.

Zu dem ermässigten Preise von **2 Mark** ist von uns zu beziehen:

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie,
als
Leitfaden und zu Repetitionen
für
Mediziner, Pharmaceuten, Chemiker
von
Dr. Hugo Amsel.
Ein Band von 351 Seiten in kl. Octav.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von
W. Preyer.
104 S. gross-8., mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mark.

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen
auf dem Gebiete der
Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.

Preis 8 M.

Die Resultate dieser Arbeiten, wie sie in der Vereins-Zeitschrift veröffentlicht wurden, sind hier in systematischer Folge unter Mitwirkung des Herrn Dr. Zscheye zusammengestellt, als Festschrift zur Eröffnungsfeier des neuen Instituts für Zucker-Industrie zu Berlin.

Berlin NW. 6. **R. Friedländer & Sohn.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11.

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
— dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—

Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—

Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 84.—

Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 86.—

Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Expl. Selten. ℳ 60.—

Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—

Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 18 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 105.—
— dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 118.—

Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—

Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881. (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 40.—
— Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—7. 1887—1901. Hfzbde. (298 ℳ.) ℳ 210.—

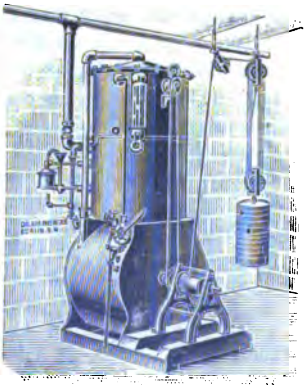
Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.—
— Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin,** NW., Karlstr. 11.

Verlangen Sie Preisliste No. 67.

Hohes Einkommen
kann sich kapitalkräftiger
Chemiker
sichern, durch Übernahme einer für die ganze Schweiz gesetzlich geschützten lukrativ. **Milch-Champagner-Fabrikation.** Nähere Auskunft erteilt bereitwilligst **Johann Bernegger, Geschäftsbureau Rorschach (Schweiz).** (O. 213 G.)

Ein Fachmann,
der die **Cocusfetten-Erzeugung gründlich** versteht und mehrjähr. Praxis nachweisen kann, wird **gesucht.** Anträge sub: **„Fachmann 10675" an Josef Schwarz, Annoncen-Expedition, Budapest, Andrássy-ut. 9.**



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke
Luisenstr. 58. ***BERLIN NW.*** *Luisenstr. 58.*
Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.
Gut assortiertes Lager für Laboratoriumsbedarf.
Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.
Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.
Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.
Viele andere Neuheiten!

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 3. S. 169—204.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 17. Januar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Hofrat Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Lenz (W.), Schmelzröhrchenhalter. Saugtrichter mit gespanntem Filter 169.

Kette (A.), Tiegeldreieck 169.

Haagn (E.), Glühungen im Vakuum mit Hilfe des elektr. Ofens 170.

Göckel (H.), Büretten für fehlerfreie Titration in der Wärme und bei Siedetemp. 170.

Ubbelohde (L.), Automat. Quecksilberluftpumpe mit abgekürzt. Quecksilberhöhe 171.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Koenigsberger (J.) u. Müller (W. J.), Die Größe d. kleinsten opt. u. elektromotorisch wirksamen Schicht v. Bleisuperoxyd 171. — Kleinste Schichtdicken u. Mol.-Durchm. 171.

Ebert (H.), Aufrechterhaltung des n. elektr. Erdfeldes 171.

Fredenhagen (C.), Zur Passivitätsfrage 171.

Chanoz (M.), Elektr. Phänomen, welches in s. Konzentrationsketten durch die B. einer frischen Kontaktoberfläche entsteht 172.

LeCadet (G.), Messung der Intensität des terrestrischen elektr. Feldes u. d. Ionisation der Luft bei totaler Sonnenfinsternis 172.

Voege (W.), Funkenentladung in Gasen 173.

Malassez (J.), Potentialdifferenz, durch welche Kathodenstrahlen erzeugt werden 173.

Wegscheider (R.), F.-Best. im Kapillarrohr 173.

Anorganische Chemie.

Scheel (K.), Ableitung von Formeln für die Sättigungsdrucke d. Wasserdampfes über W., Eis u. verd. Schwefelsäure 174.

Claude (G.), Verflüssigung d. Luft 174. — Anwendung der Verflüssigung d. Luft zur Trennung v. O u. N 175.

Prideaux (E. B. R.), Fluoride d. Selens u. Tellurs 175. — Bromfluorid 175.

Müller (E.) u. Scheller (A.), Durch Fluor-, Chlor- u. Bromion bewirkte anomale, anodische Polarisation 175.

Guye (Ph. A.) u. Davila (Ch.), D. d. Stickoxyds; At.-Gew. des Stickstoffs 176.

Reinganum (M.), Elektrochem. Äquivalent bei Elektrizitätsleitung der Metalle 177.

Betz (W.), Best. d. Dicke u. opt. Konstanten durchsichtiger Metallschichten 177.

Klaus (A.), Absorption d. Th-Emanation 177.

Müller (E.) u. Soller (M.), Rolle d. Bleisuperoxyds als Anode bei elektrolyt. Oxydation d. Chromsulfats zur Chromsäure 177.
Kempf (R.), Oxydation von Oxalsäure mit Silberperoxd 178. — B. v. Salpetersäure aus Ammoniumsulfat mit Silberperoxyd 179. — Oxydation v. Ammoniak mittels Alkalipersulfat in alkal. Lsg. 179.
Pfeiffer (P.) u. Pimmer (V.), Pyridin- u. chinolinhaltige Kupfersalze 180.
Stähler (A.) u. Wirthwein (H.), Vanadinsesquisulfate 180.
Jaquerod (A.) u. Perrot (F. L.), F. des Goldes u. Ausdehnung einig. Gase bei hohen Temperaturen 181.
Gutbier (A.) u. Krell (A.), Palladium 181.

Organische Chemie.

Wade (J.), Einfluß v. W. u. Alkoholen auf den Kp. v. Estern. Modifikation der Markownikowschen Darstellungsmethode 182.
Bruni (G.) u. Manuelli (A.), Äthylencyanid als Lösungs- u. Ionisierungsmittel 182.
Thorpe (J. F.), Konstitution der Glutakonsäure 183.
Rogerson (H.) u. Thorpe (J. F.), Alkylderivate der Glutakonsäure u. des 2,6-Dihydroxypyridins 183.
Darbishire (F. V.) u. Thorpe (J. F.), B. der β-Methyl- u. α,β-Dimethylglutakonsäure 186.
Fischer (E.) u. Warburg (O.), Spaltung des Leucins in die opt.-akt. Komponenten 186.
Holdermann (K.), Quecksilberoxycyanid 188.
Schmidt (O.), Einw. von Salpetersäure auf Azofarbstoffe 188.
Borsche (W.) u. Heyde (A.), Pikraminsäure und Cyankalium 189.
Mameli (E.), Stellung v. NO_2 u. NH_2 in Mononitro- u. Aminoderivaten des Piperonylaldehyds u. der Piperonylsäure u. Rkk. zu ihrer Best. 189. 190.
lung der NO_2- und NH_2-Gruppen in den Mononitro- u. Aminoderivv. des Piperonals und der Piperonylsäure zu bestimmen 190.
Stobbe (H.), Gelbe Monoarylfulgide 191.
Stobbe (H.) u. Leuner (K.), Zwei Dimethylcumylfulgensäuren u. eine dritte Isomere 191.
Koenigs (W.) u. v. Bentheim (A.), Kondensation des α,γ,α'-Trimethylpyridins mit Benzaldehyd 192.
Koenigs (W.) u. Bernhart (K.), Tetrahydroaldehydkollidin 193.
Noelting (E.), Konstitut. d. Fluoresceins 194.
Scholze (A.), α'-Methyl-α-pyrophtalon 194.

Physiologische Chemie.

Richter (O.), Botanische Mikrochemie 194.
Dorn (E.), Messung des elektr. Widerstandes an lebenden Bäumen 194.
Meinertz (J.), Jecorin 195.
Kutscher und Lohmann, Papayotinverdauung 195.
Schittenhelm (A.), Nukleïnstoffwechsel u. seine Fermente bei Mensch u. Tier 195.

Pharmazeutische Chemie.

Alcock (F. H.), Unbeständigkeit v. Lagg. 196.
Dixon (W. E.) u. Haynes (G. S.), Biochem. Normierung von Apothekerwaren 196.
Reavley (R.), Feuchte Extrakte in Indien 196.
Göfsling (W.), Alkaloide der Phenanthrengruppe 196.
Hartwich (C.), Techn. u. pharmaz. verwendete Gallen 196.

Analytische Chemie.

Clowes (F.) u. Coleman (J. B.), Best. der Bestandteile von Dolomit 197.
Rumpel (H.), Prüfung des Hydrogenium peroxydatum medicinale 197.
Staehler (A.) u. Scharfenberg (W.), Best. des Bi. Trennung v. Cu, Cd, Hg u. Ag 197.
Salkowski (H.), Best. u. Trennung d. Wismuts von d. Schwermetallen als phosphorsaures Salz 198.
Ullrich (L.), Gehaltsbest. d. essigsauren Natriums 198.
Weigel (G.), Farbenrkk. v. Drogen mittels Mineralsäuren 198.
Grimbert (L.), Nachw. der Gallenfarbstoffe im Harn 199.
Robertson (Ph. W.), Best. der Cinchonaalkaloide mittels ihrer Doppelthiocyanate 199.
Vaubel (W.), Terpentinöle des Handels 199.

Technische Chemie.

Winteler (F.), Salpetersäuredarst. z. Sprengstofffabrikation 200.
Thörner (W.), Zerstörungserscheinungen an aus Zementbeton hergest. Baumaterialien 200.
Traubel (S.), Anwendung d. Acetylens zum Schweifsen v. Fe u. Stahl mittels O 201.
Trillich (H.), Bewegung geg. die Bleigefahr u. die wichtigst. Ersatzmittel f. Bleifarben 201.
Bichel (C. E.), Al in Sprengstoffen 201.

Patente.

Wender (N.), Lockerung v. Teig für Backzwecke 201*.
Krüger (J.), Aufheben der an Bunsen- u. Preßgasbrennern auftret. Schallwellen 202*.
Darwin (H.), Mischvorrichtung für Bunsenbrenner 202*.
Hornof (J.), Darren von Malz u. Trocknen v. Getreide od. dgl. im luftverd. Raum 202*.
Scholz (P.), Würzegewinnung im kontinuierl. Betriebe 202*.
Jabs (A.), Verf., die Dest. feuchten Rohgutes, wie Torf, Holz, Kohle, wirtschaftl. zu gestalten 203*.
Bibliographie 203.

Namenregister.

Alcock, F. H. 196.
Bentheim, A. v. 192.
Bernhart, K. 193.
Betz, W. 177.
Bichel, C. E. 201.
Borsche, W. 189.
Bruni, G. 182.
Chanoz, M. 172.
Claude, G. 174. 175.
Clowes, F. 197.
Coleman, J. B. 197.
Darbishire, F. V. 186.
Darwin, H. 202.
Davila, Ch. 176.
Dixon, W. E. 196.
Dorn, E. 194.
Ebert, H. 171.
Fischer, E. 186.
Fredenhagen, C. 171.
Göckel, H. 170.
Göfsling, W. 196.
Grimbert, L. 199.
Gutbier, A. 181.
Guye, Ph. A. 176.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 3. 17. Januar.

Apparate.

Wilhelm Lenz, *Zwei kleine Arbeitsgeräte. 1. Ein Schmelzröhrchenhalter.* Die Nachteile der verschiedenen, in der Literatur angegebenen Arten der Befestigung der Schmelzpunktsröhrchen am Thermometer vermeidet Vf. dadurch, daſs er den meist verwendeten Gummiring durch eine federnde Metallspirale ersetzt, welche über die Aufsenseite eines dünnen, zu einem offenen Ringe gebogenen Bleches von ca. 30 mm Länge u. 10 mm Höhe gespannt ist (vgl. Fig. 9). Dieser Ring wird über das Thermometer geschoben und kann je nach dessen Dicke zusammengedrückt oder erweitert werden. Um den Röhrchen eine senkrechte Stellung zu geben, sind in das Blech, senkrecht zur Länge, 3 Rillen gedrückt, deren konvexe Seite auf der Innenseite des Ringes liegt, und die zur Aufnahme der Röhrchen dienen. Zur Benutzung im Luftbade wird dieses Gerät aus Neusilber, zur Benutzung im Schwefelsäurebade von WARMBRUNN, QUILITZ & Co. in Berlin und von W. C. HERAEUS in Hanau aus federndem Platiniridium hergestellt. — *2. Saugtrichter mit gespanntem Filter.* Damit bei der mechanischen Behandlung von Ndd. auf dem Filter dieses glatt gespannt bleibt, besteht der aus Messing hergestellte Trichter aus zwei miteinander verschraubbaren Teilen (vgl. Fig. 10). Der untere Teil trägt an seinem oberen Rande innen eine rechtwinklig ausgedrehte, ringförmige Vertiefung, in die eine ebene, runde Siebplatte aus Messing gut paſst. Auf letztere wird das in gleicher Gröſse geschnittene Filter u. darüber ein dünner Messingring gelegt. Alsdann wird der obere Teil, der eigentliche Trichter, mit seinem auf den unteren Teil passenden Gewinde aufgeschraubt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 358—61. [9/11.* 1905.] Berlin.) HAHN.

Fig. 9.

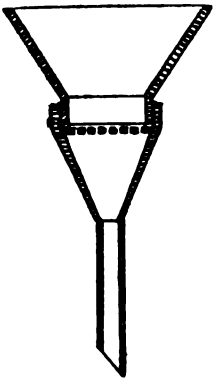


Fig. 10.

Alfred Kette, *Ein neues Tiegeldreieck (Glühring).* Der neue Glühring, der rasch hohe Temperaturen ermöglicht u. die bei anderen Tiegeldreiecken bei hohen Temperaturen sich fühlbar machenden Übelstände nicht zeigt, besteht aus auswechselbaren Prismen und Zwischenstücken von feuerfestem Material, die durch einen aufserhalb des Flammenbereiches liegenden eisernen Ring zusammengehalten werden. Die Art seiner Anwendung ist aus Fig. 11 zu ersehen. Die am Tiegelboden zer-

stiebenden Flammenstrahlen werden von den Wänden des Glühringes, welcher als Schornstein wirkt, immer wieder zum Tiegel zurückgeworfen, zumal wenn man noch einen „Aufsatzring" auf den Glühring setzt. Kanten und Ecken der Prismen sind vertauschbar. — Zu beziehen von Dr. BENDER u. Dr. HOBEIN, München. (Chem.-Ztg. **29**. 1208—9. 22/11. 1905.) BLOCH.

E. Haagn, *Glühungen im Vakuum mit Hilfe des elektrischen Ofens.* Es wird ein *Tiegelofen* beschrieben, bei dem im Gegensatz zu den Röhrenöfen der Heizwiderstand nicht auf den Ofenkörper aufgelegt, sondern in dessen M. eingebettet und mit diesem gebrannt wird. Der Ofenkörper (vgl. Fig. 12) besteht aus Schamotte,

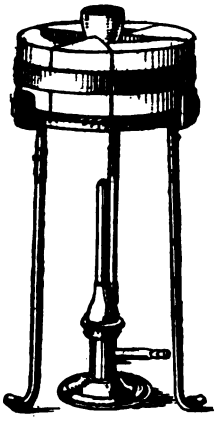


Fig. 11.

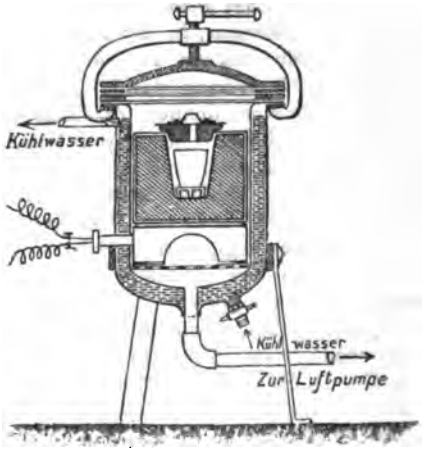


Fig. 12.

ist sehr feuerbeständig und auch gegen größere Temperaturschwankungen sehr widerstandsfähig. Die Öfen können für jede Spannung bis zu 220 Volt eingerichtet werden und verbrauchen für einen Tiegel von 30 ccm Inhalt bei 1100° nur etwa 300 Watt (Vorschaltwiderstand ist für weniger genaue Temperaturregulierung unnötig). — Zu Veraschungen wird der Tiegel in dem geöffneten Ofen mittels Platindreieck oben eingehängt, zu Glühungen in den geschlossenen Ofen eingestellt. Die für alle analytischen Arbeiten genügende Höchsttemperatur von 1100° wird in 20—25 Min. erreicht. Marmorpulver verbraucht auf dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz ca. 30 Min., im Vakuum bei 40 mm Hg nach der Höchsttemperatur nur 3 Min. — Der Ofen kann auch vorteilhaft verwendet werden bei Glühungen in anderen Gasen als Luft. Vorausbedingung für gute Ökonomie ist dauernder Betrieb. (Chem.-Ztg. **29**. 1209. 22/11. 1905. Hanau. Lab. v. W. C. HERAEUS.) BLOCH.

Heinrich Göckel, *Bürette für fehlerfreie Titration in der Wärme und bei Siedetemperatur.* Die beschriebene Bürette ist eine Modifikation derjenigen von L. L. DE KONINCK (Chemische Manipulationen **1897**. 26). Das 20—25 cm lange Seitenrohr ist nicht rechtwinklig, sondern schräg nach oben abgebogen, wodurch die Ablesung erleichtert wird. Ferner ist das seitliche Rohr mittels Schliffes mit der Bürette verbunden, und der Hahngriff steht nach links. — Zu beziehen von HEINRICH GÖCKEL, Berlin. (Chem.-Ztg. **29**. 1208. 22/11. 1905.) BLOCH.

Leo Ubbelohde, *Automatische Quecksilberluftpumpe mit abgekürzter Quecksilbersäule.* (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **23**. 63—65. — C. **1905**. II. 1145.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Koenigsberger und **W. J. Müller**, *Über die Größe der kleinsten optisch und elektromotorisch wirksamen Schicht von Bleisuperoxyd.* Die Vff. haben (Physikalische Ztschr. **5**. 413; C. **1904**. II. 584) gezeigt, daſs die eventuelle Oxydschicht auf passivem Fe dünner als $^1/_{10}$ λ sein müſste. Verss. mit PbO_2 zeigen ihnen, daſs man Oxydschichten von Moleküldicke auf Metall noch sicher nachweisen kann, und daſs erst eine Schicht von etwa der dreifachen Dicke die normale elektromotorische Wirksamkeit hat. Die Vff. scheiden 10 Sekunden lang mittels eines Stromes von $6{,}25 \cdot 10^{-5}$ Amp. aus schwach saurer Pb-Acetatlsg. PbO_2 auf Pt-Ir-Platten ab und finden eine wahrnehmbare Änderung der ursprünglichen Reflexion (Änderung 0,5%). Das FARADAYsche Gesetz gilt bei so dünnen Schichten auf ca. 5% genau. Für so dünnes PbO_2 ist $n_D = 2{,}2$, $D. = 9{,}3$. Jene eben noch wahrnehmbare Schicht hatte eine Dicke von 0,84 $\mu\mu$. Es wird gezeigt, daſs die Schicht kohärent ist. Ag ist noch in einer Dicke von 0,3 $\mu\mu$ wahrzunehmen. PbO_2 wird bei einer Schichtdicke von ca. 4 $\mu\mu$ durch seine Eigenfarbe sichtbar. Die elektromotorische Kraft dünner Schichten von PbO_2 gegen Pt erreicht erst bei etwa 4,2 $\mu\mu$ Dicke ihren normalen Wert, also wenn die Schicht bereits sichtbar ist. A fortiori muſs das bei Cr_2O_3, Fe_2O_3 mit ihrem noch gröſseren Brechungsindex der Fall sein. (Physikalische Ztschr. **6**. 847—49. 1/12. [26/10.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Koenigsberger u. **W. J. Müller**, *Über kleinste Schichtdicken und Molekulardurchmesser.* Die bisher angewendeten Messungsmethoden u. ihre Resultate werden diskutiert, die Werte tabellarisch zusammengestellt. Der Wert 0,84 $\mu\mu$ für PbO_2 (s. vorst. Ref.) fügt sich in die bisher gefundenen Werte gut ein. Er ist ein oberer Grenzwert für die minimale Schichtdicke; da aber mit der halben Stromstärke, also der halben PbO_2-Menge keine reproduzierbaren Resultate erhalten werden konnten, dürfte der Wert auch den unteren Grenzwert darstellen. Nimmt man nach VAN DER WAALS Kugelgestalt für die Moleküle an und das Molekularvolumen zu einem Drittel des Gesamtvolumens, so berechnet sich ein Molekulardurchmesser von 0,74 $\mu\mu$. (Physikalische Ztschr. **6**. 849—51. 1/12. 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Ebert, *Über die Aufrechterhaltung des normalen elektrischen Erdfeldes.* Vf. hat 1904. die Hypothese aufgestellt (Physikalische Ztschr. **5**. 135), daſs die von den aktiven Substanzen der Erdrinde ionisierte Bodenluft bei ihren Wanderungen durch Spalten u. Hohlräume mehr negative Ionen durch Absorption verliert als positive, daſs sie also + geladen austritt. Durch Laboratoriumsverss. war die Möglichkeit einer Trennung der Elektrizitäten bewiesen. Schwieriger ist es zu zeigen, daſs die Annahme quantitativ genügt, um das normale Erdfeld zu erklären. Vf. revidiert und rekapituliert seine Berechnungen. Im Kubikmeter Boden nimmt er im Mittel 1000 Ionen an, die Geschwindigkeit der negativen Ionen zu $1{,}11 \times 300$ el. stat. Einh., die der positiven zu $0{,}91 \times 300$, die Leitfähigkeit der Luft zu ca. 21×10^{-4} el. stat. Einh. Die Durchrechnung ergibt tatsächlich Effekte von der erforderlichen Größe. Das in der Hypothese vorausgesetzte Austreten von Bodenluft kann durch Erwärmung des Bodens, barometrische Unruhe und Sinken des Luftdrucks hervorgerufen werden. (Physikalische Ztschr. **6**. 825—28. 1/12. [Oktbr.] 1905. München.) W. A. ROTH-Berlin.

C. Fredenhagen, *Einige Bemerkungen zur Passivitätsfrage.* RUER hat (Z. f.

Elektrochemie **11**. 661; C. **1905**. II. 1414) des Vf. Passivitätstheorie (Z. f. physik. Ch. **43**. 1; C. **1903**. I. 915) einer Kritik unterzogen, die diesem Veranlassung gibt, seine Auffassung der Gasbeladungen zu erläutern. Eine solche Gasbeladung scheint ein Mittelding zu sein zwischen einer festen Lsg. und einer adhärierenden Oberflächenschicht, die keineswegs das Metall vor jeglichem Angriff zu schützen vermag. Zwischen der Gasbeladung u. der Gasphase, bezw. der Lsg. besteht kein Verteilungsgleichgewicht. Daſs der abgeschiedene Sauerstoff nicht mit dem Elektrodenmetall reagiert, ist als eine Art Reaktionsverzug aufzufassen. Die Annahme einer solchen Gasbeladung deckt sich keineswegs mit der einer Oxydschicht. Kathodische Passivitätserscheinungen, wie sie von OSTWALD u. BRAUER beim schwingenden Chrom beobachtet wurden, werden durch H_2-Beladungen erklärt. Dieselbe Theorie steht auch im Einklange mit den Verss. von BREDIG u. WEINMAYR (Z. f. physik. Ch. **42**. 601; C. **1903** I. 685) über die periodische Kontaktkatalyse von Hg. (Z. f. Elektrochemie **11**. 857 bis 860. 1/12. [2/11.] 1905. Leipzig. Theor.-physik. Inst.) SACKUR.

M. Chanoz, *Das elektrische Phänomen, welches in symmetrischen Konzentrationsketten durch die Bildung einer frischen Kontaktoberfläche entsteht.* Die Abhandlung bildet die Forts. früherer Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1024; C. **1905**. I. 1455.) Vf. hat über 400 Messungen von Ketten der Form $MR/M'R'/MR$ ausgeführt, bei denen Kontakt 1 durch Überschichtung hergestellt wurde, bei Kontakt 2 jedoch stets neue Oberflächen gebildet wurden, dadurch, daſs man die dichtere Fl. in die spezifisch leichtere einflieſsen lieſs. Bestehen die Elektrolyte aus neutralen, nicht hydrolysierbaren Salzen, so entsteht keine Potentialdifferenz, ebensowenig, wenn es sich nur um Konzentrationsverschiedenheiten von starken SS. oder Basen handelt; dagegen tritt sie bei einem Gemisch von Salz und Säure auf, und zwar ist sie um so gröſser, wenn die mittlere Lsg. unendlich verd. ist, d. h. aus reinem W. besteht. Das Vorzeichen u. die Intensität der EMK. an der beweglichen Seite hängt von den Elementen und Konzentrationen der Mischungen ab. Fügt man zu einer Mischung zweier Salze mit gemeinsamem Anion die entsprechende S. in beliebiger Menge, so hat die entstehende Potentialdifferenz stets dasselbe Vorzeichen, sie ist um so gröſser, je geringer die Beweglichkeit des Kations ist. Man kann auf diese Weise prüfen, ob ein Elektrolyt verunreinigt oder hydrolysiert ist. Aus dem Vorzeichen der Potentialdifferenz kann man Rückschlüsse auf die Natur der Verunreinigung ziehen. Die Methode ist um so empfindlicher, je mehr die Geschwindigkeiten der ungleichen Ionen voneinander differieren. So gelingt es z. B. in n. Weinsäure den Zusatz von 0,0025 Mol. H_2SO_4 im l nachzuweisen, in n. NaCl den Zusatz 0,05 Mol. KCl und 0,0001 HCl, in $^1/_2$ n. Na_2SO_4-Lsg. den Zusatz von 0,0001 Mol. NaCl u. 0,00005 Mol. H_2SO_4, in $^1/_2$ n. $MgSO_4$ den Zusatz von 0,00005 Mol. H_2SO_4. Ändert sich die EMK. bei wiederholter Reinigung des Salzes nicht, so muſs es als hydrolysiert angesehen werden. Es gelingt dann, eine obere Grenze für den Spaltungsgrad anzugeben. Diese beträgt für: $^1/_2$ n. $CdCl_2$ 0,05%, für $^1/_2$ n. CdJ 0,05%, für $^1/_2$ n. $CdSO_4$ 0,002%, für $^1/_2$ n. $ZnSO_4$ 0,003%, für $^1/_2$ n. $MnSO_4$ 0,02%, für $^1/_2$ n. $CuSO_4$ 0,05%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 759—61. [13/11.*] 881 bis 883. [27/11.*] 1905.) SACKUR.

G. Le Cadet, *Messung der Intensität des terrestrischen elektrischen Feldes und der Ionisation der Luft während der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905.* Die Messungen wurden mit einem transportablen EXNERschen App. mit Aspirator nach GERDIEN in der Nähe des Observatoriums in Tortosa-Raquetes am Ebro ausgeführt. Während der Sonnenfinsternis war das elektrische Feld sehr variabel; das Minimum stellte sich 12 Minuten nach Eintritt der Totalität ein. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Luft in der Nähe des Bodens verminderte sich rapide bei

Beginn der Verfinsterung und nahm gegen Ende derselben langsam zu, und zwar nahm die Anzahl der positiven Ionen während der Verfinsterung ständig zu, die der negativen zuerst sehr stark ab. Möglicherweise hat die Abschwächung der Sonnenstrahlen einen Einfluſs auf diese Erscheinungen, desgleichen die Zunahme der relativen Feuchtigkeit. Aus Beweglichkeitsmessungen ging hervor, daſs eine beträchtliche Anzahl von wenig beweglichen Ionen bei der Leitfähigkeitsmessung nicht beobachtet werden konnten. Es ist möglich, daſs die Wirkung der Sonnenstrahlen durch das Auftreten einer Wolkenschicht verschleiert wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 925—28. [27/11.* 1905].) SACKUR.

W. Voege, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Funkenentladung in Gasen.* Die spezifische elektrische Festigkeit der Gase ist bei kleinen Schlagweiten schlecht definiert, weil die Rückwrkg. des negativen Poles auf den positiven für die verschiedenen Gase verschieden ist, und zwar um so gröſser, je beweglicher die negativen Ionen sind (Luft $>CO_2$). Bei groſsen Schlagweiten (>10 cm) ist die Festigkeitsreihenfolge: Luft, CO_2, O_2. Der O_2 erschwert die Entladung durch die Erzeugung hoher Übergangswiderstände an den Elektroden. Vf. photographiert und beschreibt die für jedes Gas charakteristischen Merkmale der Entladung. Gegen Luft erschwert CO_2 die Funkenbildung an der Anode, erleichtert sie an der Kathode. Cl_2 erschwert die Funkenentladung an der Anode schon in kleinen Mengen sehr stark, an der Kathode ist es wirkungslos. HCl, Br und J wirken schwächer. H_2 ist an der Anode wirkungslos, an der Kathode befördert es die Entladung. Das Verhalten der Gase ist aus der Ionentheorie leicht zu erklären. (Ann. der Physik [4] **18**. 606—16. 21/11. [Sept.] 1905. Hamburg. Phys. Staatslab.) W. A. ROTH-Berlin.

Jean Malassez, *Über die Potentialdifferens, durch welche Kathodenstrahlen erzeugt werden.* KAUFMANN u. SIMON haben für das Verhältnis $\frac{e}{m}$ für Kathodenstrahlen übereinstimmend den Wert $1{,}86 \cdot 10^7$ gefunden, J. J. THOMSON dagegen nur die Hälfte, nämlich $0{,}8 \cdot 10^7$. Zur Aufklärung dieser Differenz hatte der letztere angenommen, daſs die Potentialdifferenz, durch die die Kathodenstrahlen erzeugt werden, nicht gleich derjenigen totalen ist, die zwischen der Kathode und dem Gebiet besteht, in welchem die magnetische Ablenkung gemessen wird. Zur Prüfung dieser Annahme benutzt Vf. einen von LANGEVIN angegebenen Weg, der im Ref. nicht wiederzugeben ist. Es zeigt sich, daſs die Korpuskeln tatsächlich durch die Gesamtpotentialdifferenz erzeugt werden, die zwischen Anode und Kathode besteht, und daſs sie die entsprechende kinetische Energie besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 884—86. [27/11.* 1905.].) SACKUR.

Rud. Wegscheider, *Zur Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarrohr.* Daſs man nicht Schmelzpunkte — nach HANS MEYER (Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verbb. **1903**. 44) jene Temperatur, wo die Substanz nach der Meniskusbildung vollkommen klar und durchsichtig erscheint; nach REISSERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2241; C. **90**. II. 423) der Punkt des beginnenden Schmelzens — sondern Schmelzintervalle beobachtet, hat 2 Gründe: 1. es bestehen Temperaturdifferenzen zwischen Thermometer u. der ganzen Substanz oder Teilen derselben durch erhebliche Temperaturdifferenzen überhaupt oder durch Weitersteigen des Thermometers, während die Substanz bei konstanter Temperatur schmilzt. Dieser Fehler kann bei im gewöhnlichen Sinne reinen und beständigen Substanzen unterhalb 1° und das scheinbare Schmelzpunktsintervall innerhalb 1° gehalten werden, wenn man bei Benutzung des ANSCHÜTZ-SCHULTZschen App. u. dünnwandiger Kapillaren (aus Proberöhrchen) 10—20° unterhalb des F. langsam

zu erhitzten beginnt und in der Gegend des F. das Thermometer nur um wenige Zehntelgrade in 1 Min. steigen läßt, nötigenfalls unter zeitweiliger Entfernung der Flamme. Wiederholte derartige Beststt. liefern übereinstimmende Ergebnisse, jedoch dürfen nicht bloß die obere oder untere Grenze angegeben werden.

2. Die verwendeten Substanzen sind in den allermeisten Fällen nicht rein, entweder von vornherein oder wegen Zers. beim Anheizen. Vf. gibt an, wie sich solche „praktisch“ reinen, in der Tat aber noch unreinen Substanzen beim Schmelzen verhalten müssen; die auftretenden Zustände sind nicht genau Gleichgewichtszustände; das erste Schmelzen findet häufig nicht beim eutektischen Punkt statt. Jedenfalls muß ein Schmelzintervall beobachtet und angegeben werden, wenn nicht die Zus. der Substanz genau dem eutektischen Gemisch entspricht. Das Schmelzen wird bei nicht allzuraschem Erhitzen unterhalb des F. der reinen Substanz vollendet sein, vorausgesetzt, daß die Verunreinigung nicht erheblich höher schmilzt als der Hauptbestandteil, und die Menge der hochschmelzenden Verunreinigung die dem eutektischen Punkt entsprechende nicht erheblich überschreitet. In diesem häufigsten Falle ist wohl die Temperatur des vollendeten Schmelzens die richtigste. Ist aber erheblich mehr der höher schmelzenden Verunreinigung da, als dem eutektischen Gemisch entspricht, so kann der F. der reinen Substanz innerhalb des beobachteten Schmelzintervalls liegen.

Für die Verfolgung der Trennung zweier Substanzen durch Umkristallisieren ist es nicht gleichgültig, ob eine Fraktion einen scharfen oder unscharfen F. hat. Vf. zieht daher wegen besserer Beobachtung des Schmelzvorganges eine durchsichtige Kapillare den elektrischen Methoden und dem MAQUENNEschen Block vor. — Bei zersetzlichen und polymorphen Substanzen ist es zu vermeiden, in die Kapillare geschmolzene Substanz aufzusaugen u. darin erstarren zu lassen. Bei Substanzen, die sich unterhalb des F. merklich zersetzen, ist es notwendig, anzugeben, unter welchen Bedingungen der F. bestimmt wurde, damit der gleiche F. mit genügender Sicherheit wieder erhalten werden kann; event. ist auch zu prüfen, ob man nicht bei einer anderen Art des Erhitzens einen leichter reproduzierbaren F. erhält. (Chem.-Ztg. **29**. 1224—25. 29/11. 1905.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

Karl Scheel, *Ableitung von Formeln für die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes über Wasser, Eis und verdünnter Schwefelsäure bei niedrigen Temperaturen.* Vf. wendet eine von H. HERTZ für den Dampfdruck des Hg abgeleitete Formel auf W. an. Er findet durch Einsetzung der betreffenden Konstanten für Wasserdampf über W. $\log p = 23{,}58682 - 5 \log T - \frac{2933{,}45}{T}$, über Eis $\log p = 11{,}4796 - 0{,}4 \log T - \frac{2687{,}4}{T}$. Die Übereinstimmung mit den besten Experimentaldaten ist sehr gut. Bei —73° ergibt sich über Eis ein Wasserdampfdruck von 0,0013 mm. Für den Wasserdampfdruck über verd. H_2SO_4 (z. B. $H_2SO_4 + 5H_2O$, REGNAULT) ergeben sich ähnliche, mit den Experimentaldaten gut stimmende Formeln. (Physikalische Ztschr. **6**. 867—68. 1/12. [12/11.] 1905. Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Berlin.

George Claude, *Verflüssigung der Luft durch Ausdehnung unter äußerer Arbeitsleistung.* Vf. hat früher angegeben (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1568; C. **1902**. II. 488), daß man Luft verflüssigen kann, wenn man sie von Drucken von 25—40 Atm. unter Arbeitsleistung sich ausdehnen läßt. Um dieser Methode

industrielle Bedeutung zu verschaffen, war es notwendig, eine Reihe von technischen Verbesserungen anzubringen, die im einzelnen besprochen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 762—64. [13/11.* 1905.].). SACKUR.

Georges Claude, *Anwendung der teilweisen wiederholten Verflüssigung der Luft zur vollständigen Trennung von reinem Sauerstoff und reinem Stickstoff.* Man kann bekanntlich Luft genau so rektifizieren wie ein Gemisch von W. und A., besonders da die Unterschiede in der Flüchtigkeit von O_2 und N_2 viel gröfser sind als die von W. und A. Bei dem einfachsten Verf. erhält man aus 100 Tln. Luft 14 Tle. reinen O_2, während die übrigen 7% mit dem N_2 fortgehen. Durch ein verbessertes Verf. mit wiederholter Rektifikation gelingt es jedoch, völlig reinen O_2 und N_2 zu erhalten. Der benutzte App. wird im Bilde wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 823—26. [20/11.* 1905.].) SACKUR.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Notiz über die Fluoride des Selens und Tellurs.* Die Fluoride des Selens und Tellurs sind gasförmige Verbb. u. entstehen bei der Einw. von Fluor auf die Elemente. Ihre DD. entsprechen den Formeln SeF_6 und TeF_6. Sie lassen sich durch Kälte leicht zu weifsen, schneeartigen MM. kondensieren. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 238. 10/11. 1905.) POSNER.

Edmund Brydges Rudhall Prideaux, *Notiz über Bromfluorid.* Wenn man Fluor über Brom leitet, verbinden sich beide. Es entsteht eine hellgelbe Fl. von geringerer D. als Brom, die bei —2° zu einer weifsen festen M. erstarrt. Das Prod., das die Zus. BrF_3 hat, scheint das einzige Bromfluorid zu sein. Es ist unbeständiger als Jodfluorid und zers. W. mit grofser Heftigkeit. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 240. 10/11. 1905.) POSNER.

Erich Müller u. **Alfred Scheller**, *Über die durch Fluor-, Chlor- und Bromion bewirkte anomale, anodische Polarisation.* Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer systematischen Unters. der Wrkgg. von F', Cl', Br' in Elektrolyten mit n. K_2SO_4 u. unangreifbaren Elektroden auf die anodische Polarisation. Analog wie nach NERNST die chemische Reaktionsgeschwindigkeit = Treibende Kraft: Reaktionswiderstand, gilt für elektrochemische Vorgänge: die der Reaktionsgeschwindigkeit gleichzusetzende Stromstärke i ist = der Höhe des Potentials P : W (Widerstand). Ob P oder W geändert wird, läfst sich leicht entscheiden.

In einem Glastrog wurde eine einseitig mit Zaponlack überzogene Pt-Elektrode einer andern Pt-Elektrode in 100 ccm Elektrolytflüssigkeit (n. H_2SO_4) gegenübergestellt und die Anode durch eine Glaskapillare mit einer n-Elektrode in elektrolytische Verb. gebracht. Während der Elektrolyse wurde das gewählte i/qcm genau konstant gehalten und die Potentialdifferenz mit dem Kapillarelektrometer in gemessenen Zeiten bestimmt und als π in Tabellen eingetragen. Zunächst zeigte sich, dafs Cl' ebenso wie F' das Potential der Anode emportreibt, dafs es durch Ag_2SO_4 herabgesetzt wird, aber nicht bis auf den ursprünglichen Wert. Entsprechend steigt das Potential auch bei Zusatz von AgCl. Br' zeigt ebenfalls steigernde, J' herabdrückende Wrkg. Da Cl' und Br' leichter als die Ionen der H_2SO_4 entladbar sind, so war zu erwarten, dafs ihre polarisierende Wrkg. an bestimmte Bedingungen geknüpft sei. Diese Erwartung hat sich bestätigt. Den Einfluſs der Konzentration z. B. von Cl' auf das Anodenpotential ermittelte Vf. so, dafs für eine gegebene Stromdichte zuerst das Potential der reinen n. HCl, dann das der reinen n. H_2SO_4 und dann das von Gemischen beider zu 100 ccm gemessen wurde. Die ermittelten Potentiale in Volt wurden als Ordinaten, die Verhältnisse HCl (HBr, HF) : H_2SO_4 als Abszissen eingetragen, beobachtet bei konstanter Temperatur oder konstanter

Stromdichte („Isodensen"). Die Beobachtungen an HF geschahen in Gefäßen von Zelluloid. Bei 16° mit HCl sieht man, daß es eine bestimmte Konzentration des Cl′ gibt, der ein Maximum der polarisierenden Wrkg. zukommt. Bei der höchst verwendeten Stromdichte 0,057 Amp./qcm liegt das Potential in reiner HCl über dem von reiner H_2SO_4, bei niedrigeren Stromdichten liegt das Potential in reiner HCl unter dem reiner H_2SO_4. Bei D_A. = 0,028 Amp. findet sich eine kritische Konzentration von 65 ccm HCl + 35 ccm H_2SO_4, bei welcher einmal eine polarisierende, dann eine depolarisierende Wrkg. des Cl′-Ions beobachtet wird. Ferner hat bei 0° Cl′ bei sämtlichen Konzentrationen eine sehr hohe polarisierende Kraft. Bei 30° geht die polarisierende allmählich in eine depolarisierende scheinbar über, und bei 50 und 70° ist die erstere Wrkg. kaum noch zu beobachten. Bei 70° war wieder bei 65% HCl in den ersten Stadien der Elektrolyse das Anodenpotential 0,905 und schnellte plötzlich auf 1,45 Volt empor.

Ähnlich sind die Erscheinungen bei Br′, doch erstreckt sich der potentialsteigernde Einfluß von Br′ nur auf ein sehr kleines Konzentrationsgebiet. Die Potentiale in HBr liegen weit unter denen in H_2SO_4. Bei Gemischen von HF u. H_2SO_4 verlaufen die Kurven bei 16° bei sämtlichen Stromdichten von rechts nach links H_2SO_4 → HF sanft ansteigend; ein ausgeprägtes Polarisationsmaximum ist nicht zu beobachten. Die polarisierende Wrkg. erstreckt sich zu Anfang stärker, dann schwächer über alle Konzentrationen. Auffällig ist, daß die Isodense für 0,114 Amp. tiefer als die für 0,028 Amp. liegt. Vf. versucht, diese Erscheinungen durch die Theorie zusammenzufassen, daß das maximale Potential des O beim Zusatz eines Ions, zufolge der Vereinigung mit diesem zur Verb. mit höherer freier Energie gesteigert wird. Als nächstliegende solche Verbb. könnten die unterhalogenigsauren in Betracht kommen. Mit den hieraus sich ergebenden Konsequenzen scheinen die Tatsachen im Einklang zu sein. Ausgeschlossen ist auch nicht eine von HABER stammende Ansicht, daß okkludierte Gase das ideale Dielektrikum an der Anode verstärken. — Schließlich zeigen die Vff., daß die polarisierende Wrkg. der Halogene deutlich vom Anodenmaterial abhängt, indem sie an Pt am kräftigsten, an solchen mit 10% Ir kleiner, an reinem Ir fast verschwindet. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 112—28. 2/12. [6/11.] 1905. Braunschweig. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

Philippe A. Guye und **Ch. Davila**, *Dichte des Stickoxyds; Atomgewicht des Stickstoffs.* Über die D. des NO finden sich in der Literatur Angaben, die, bezogen auf Luft, zwischen 1,0388 und 1,1887 schwanken. Bei der Vorunters. ergab sich, daß auf gewöhnlichem Wege hergestelltes NO stets nicht unbeträchtliche Mengen von höheren Oxyden oder N_2 und N_2O enthalten. Die letzteren entstehen bei der Einw. von NO auf KOH, welche zur Absorption des NO_2 dient (nach GAY-LUSSAC). Die vollständige Reinigung gelingt durch Absorption des NO_2 in kons. H_2SO_4 und Trocknung mittels P_2O_5. Dann bringt man das Gas bei der Temperatur der fl. Luft zum Erstarren u. befreit es durch mehrfache später zu beschreibende Rektifikationen von den letzten Spuren höherer Oxyde. Das NO selbst wurde nach folgenden Methoden hergestellt: 1. Durch Einw. von Hg auf eine schwefelsaure Lsg. von $NaNO_2$ oder $NaNO_3$, 2. durch Reduktion von HNO_2 oder KNO_2 durch $FeSO_4$, 3. durch Zers. von $NaNO_2$ durch Schwefelsäure in verd. Lsg. Die Dichtemessung erfolgte nach den früher für O_2, N_2O und andere Gase erprobten Verff. Als Mittel aus 14 Bestst. ergab sich für das Gewicht eines Liters bei 0° und 760 mm 1,3402 g (Schwankungen 1,3398—1,3408) in völliger Übereinstimmung mit dem kürzlich von GRAY (J. Chem. Soc. London **87**. 1601; C. **1905**. II. 1772) gefundenen Werte 1,3402. Die D., auf Luft bezogen, ist demnach 1,0367, für O_2 = 32 mithin 30,012. Nach Anbringung einer physiko-chemischen Korrektion (GUYE, Bull. Soc. Chim. Paris

[3] 33. XXIV; C. 1905. II. 742) liegt das Mol.-Gew. des NO zwischen 30,006 u. 30,010 und das At.-Gew. des N demnach zwischen 14,006 und 14,010. Früher war vom Vf. der wahrscheinlichste Wert zu 14,009 angegeben worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 826—28. [20/11.* 1905.].) SACKUR.

M. Reinganum, *Das elektrochemische Äquivalent bei der Elektrizitätsleitung der Metalle.* Auch bei der Elektrizitätsleitung in Metallen findet sich eine Analogie für das FARADAYsche Gesetz. Nach der DRUDE-RIECKEschen Theorie ist das Verhältnis vom Wärmeleitvermögen K zum elektrischen Leitvermögen σ $\frac{K}{\sigma} = \frac{1}{3}\left(\frac{m u^2}{e}\right)^2 \frac{1}{T}$. u ist die mittlere Geschwindigkeit eines Elektrons, m seine Masse, e die Ladung, T die absolute Temperatur. $\frac{K}{\sigma}$ ist identisch für alle Metalle, wenn der Klammerausdruck für diese gleich ist (Gesetz von WIEDEMANN und FRANTZ). Man kann nun den Klammerausdruck aus elektrolytischen Bestst. berechnen und erhält auf diese Weise den richtigen Wert für $\frac{K}{\sigma}$. Ferner kann man mit der Wellenlänge bis zu der nach HAGEN u. RUBENS die MAXWELLsche Theorie für Metalle anwendbar ist, aus dem Verhältnis der Ladung zur Masse eines Elektrons u. dem elektrischen Leitvermögen des Cu berechnen, daſs 1 Atom Cu etwa 2 Ionenladungen besitzen muſs. Es ergibt sich also gute Übereinstimmung mit dem elektrochemischen Äquivalentgewicht. (Z. f. Elektrochemie 11. 851—52. 24/11. [3/6.*] 1905. Vortrag Hauptversammlung d. D. Bunsengesellsch. Karlsruhe. Freiburg i. B.) SACKUR.

W. Betz, *Eine Methode zur Bestimmung der Dicke und optischen Konstanten durchsichtiger Metallschichten.* Vf. stellt sich die durchsichtigen Metallschichten durch Kathodenzerstäubung dar; er leitet sehr komplizierte Formeln für den Zusammenhang von Dicke, Brechung und Absorptionskoeffizient her. Gemessen wird die elliptische Polarisation, das Verhältnis des einfallenden zum durchgelassenen Licht. Genau untersucht werden Ag und Cu. Die dünnsten Schichten sind 15, resp. 20 $\mu\mu$. Reine Pt-Spiegel konnte Vf. nicht herstellen. Au schlägt sich leicht blaudurchsichtig nieder; dann verliert es beim Glühen ca. 8%, während grünes Au konstant bleibt. Blaues, auf 200° erhitztes Au wird plötzlich grün u. viel durchsichtiger. Das grüne leitet etwa doppelt so gut wie das blaue. Optische Messungen, die sich eindeutig interpretieren lassen, kann Vf. am Au nicht erhalten. (Ann. der Physik [4] 18. 590—605. 21/11. [15/9.] 1905. Leipzig. Phys. Inst. der Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Alfred Klaus, *Über die Absorption der Thoriumemanation.* Die Messung der Absorption der Th-Emanation ist durch das rapide Abklingen erschwert. Zur momentanen Festlegung der Leitfähigkeit der Luft wird ein RUTHERFORDsches Gefäſs verwendet. Die Verss. werden einmal mit einem bestimmten Volumen absorbierender Fl. im Absorptionsgefäſs, einmal mit leerem Gefäſs angestellt. Bei der recht komplizierten Berechnung muſs angenommen werden, daſs die Abklingung für die gel. Atome dieselbe ist wie für die Atome im Gasraum. Als Fl. verwendet Vf. filtriertes Petroleum und ausgekochtes, filtriertes W. Er findet bei 19° für Petroleum einen Absorptionskoeffizienten von fast genau 5, für W. 1,05, während das Verhältnis für die Ra-Emanation ca. 20 : 1 ist. (Physikalische Ztschr. 6. 820 bis 825. 1/12. [Aug.] 1905. Freiburg i/B. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Erich Müller und **Max Soller**, *Rolle des Bleisuperoxyds als Anode bei der*

elektrolytischen Oxydation des Chromsulfats zur Chromsäure. Für die günstige Wirkung, die Anoden aus PbO_2 im Gegensatz zu solchen aus Pt auf die B. der Chromsäure ausüben, liegen zwei Möglichkeiten vor. Entweder kann sie durch die erhöhte Überspannung des O an PbO_2 bedingt sein, oder durch einen katalytischen Einfluſs des Elektrodenmetalles. Für die B. der Überjodsäure hatten MÜLLER und FRIEDBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2652; C. **1902**. II. 621) das letztere bewiesen; dieser Nachweis wurde nun auch für die Chromsäurebildung geführt. Chromsulfatlsgg. können auch ohne Strom durch PbO_2-Gemisch zu Chromsäurelsgg. oxydiert werden. Potentialmessungen mit dem Kapillarelektrometer zeigten, daſs Pt und PbO_2 in H_2SO_4 gegen eine Dezinormalelektrode nahezu die gleiche Potentialdifferenz, also auch die gleiche Überspannung besaſsen. In Lsgg. von Chromalaun tritt an PbO_2, wie zu erwarten, eine Depolarisation ein, die mit Erhöhung der Stromdichte kleiner wird. An blankem Pt steigt jedoch auffallenderweise das Oxydationspotential; denselben Einfluſs übt auch Chromsäure aus.

Die Ausbeute an Chromsäure ist an PbO_2-Elektroden bei geringer Stromdichte nahezu quantitativ; ihre Best. erfolgte sowohl durch volumetrische Messung des nicht reduzierten O_2, wie durch Titration der gebildeten Chromsäure, die letzteren Werte waren infolge Diffusion durch das Diaphragma stets etwas kleiner. An Pt-Anoden wurden ganz unregelmäſsige Ausbeuten gefunden, und zwar je nach der Herkunft des verwendeten Alauns. Eine von MERCK bezogene Probe enthielt nämlich minimale Spuren von Pb, die die Ausbeute erhöhten. Platiniertes Pt, auch solches, welches ohne Zusatz von Pb-Salz hergestellt war, gibt eine bessere Ausbeute an Chromsäure als blankes, zeigt aber ähnliche negative Depolarisation durch Chromsulfat wie dieses. Schlieſslich werden noch einige Verss. über die direkte rasche Oxydation von schwefelsauren Chromsulfatlsgg. durch PbO_2 mitgeteilt. (Z. f. Elektrochemie **11**. 863—77. 1/12. [31/10.] 1905. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule. Dresden.) SACKUR.

R. Kempf, *Oxydation mit Silberperoxyd.* I. *Die Oxydation von Oxalsäure.* Zur energischen Oxydation organischer Substanzen in saurer Lsg. eignet sich vor anderen Peroxyden Silberperoxyd, besonders in Form eines Gemisches von Kaliumpersulfat mit $AgNO_3$, in welchem das wohl zuerst gebildete Silberpersulfat hydrolytisch in H_2SO_4 und Silberperoxyd zerfällt:

$$Ag_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Ag_2O_2.$$

Das Ag_2O_2 wird hierbei immer wieder regeneriert, solange noch Persulfat, bezw. Überschwefelsäure vorhanden ist, das Ag-Salz wirkt also katalytisch. — *Benzol* wird durch Ag_2O_2 bei Ggw. von HNO_3 momentan unter freiwilliger Erwärmung in *Benzochinon* übergeführt, dieses durch die Persulfat-Silbersalzmischung in Maleïnsäure, CO_2, CO und Ameisensäure, *Oxalsäure* unter spontaner Erwärmung und lebhaftem Aufschäumen quantitativ zu CO_2 oxydiert. Man kann dieses Verhalten zu einem *Vorlesungsvers. für das Beispiel eines katalytischen Prozesses* verwenden, wenn man zu einer Lsg. von 20 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in 100 ccm H_2SO_4 von 10% 100 ccm $^1/_1$-n. Oxalsäure und dann ca. 5 ccm 10%ig. $AgNO_3$-Lsg. fügt. Vorübergehend tritt eine geringe weiſse Fällung auf (Ag_2SO_4), in wenigen Minuten ist aber die Rk. beendet, und die Mischung, die sich auf etwa 40° erwärmt, gelbbraun geworden.

Der Prozeſs läſst sich ferner vorteilhaft zur *titrimetrischen Best. des wirksamen Sauerstoffs in Persulfaten* verwerten; man fügt zur abgewogenen Menge Persulfat überschüssige $^1/_{10}$-n. Oxalsäure und verd. H_2SO_4, die etwas Ag_2SO_4 gelöst enthält, und titriert nach kurzem Erwärmen den Überschuſs von Oxalsäure mit $KMnO_4$ zurück. Der Prozentgehalt an reinem Persulfat war, nach verschiedenen Methoden bestimmt, beim Na-Salz 82—83%, beim NH_4-Salz etwa 96%. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3963—66. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

R. Kempf, *Oxydationen mit Silberperoxyd.* II. *Die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniumsulfat.* Setzt man zu einer Lsg. von Ammoniumpersulfat in verd. H_2SO_4 Ag_2SO_4, so verschwindet die zuerst auftretende, schwarzbraune Färbung des Ag_2O_2 nach einigen Tagen vollständig wieder, ohne daſs sich nennenswerte Mengen O entwickeln, und ohne daſs Überschwefelsäure in der Fl. noch vorhanden ist. Dagegen wird der O verwendet, um in dieser sauren Lsg. den Stickstoff des Ammoniumsulfats, bezw. -persulfats zu Salpetersäure zu oxydieren (vergl. auch MARSHALL, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **23**. 163; C. **1901**. I. 559). Auch im Zinkammoniumsulfat wurde bei Anwendung von Natriumpersulfat der N in HNO_3 übergeführt, u. bei groſsem Überschuſs des Ammoniumsalzes ergab sich in allen Fällen — auf den Gehalt des Persulfats an wirksamem O bezogen, unter Abrechnung des in elementarer Form entwichenen O — eine fast quantitative Ausbeute an HNO_3, während weder nennenswerte Mengen HNO_3, noch freier N entstanden sein konnten. Die Geschwindigkeit der stattfindenden Rkk.:

$$8(NH_4)_2S_2O_8 + 6H_2O = 7(NH_4)_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 2HNO_3 \text{ und}$$
$$8Na_2S_2O_8 + 6H_2O + (NH_4)_2SO_4 = 16NaHSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_3,$$
$$\text{resp. } NH_4 \longrightarrow NO_3' \text{ oder: } 2NH_3 \longrightarrow N_2O_5$$

ist sehr gering. — Die energische Oxydationswrkg. kommt nur dem Silberperoxyd zu, nicht der Überschwefelsäure oder den aus ihr leicht entstehenden anderen oxydierenden Agenzien: dem Ozon, der CAROschen Säure oder dem H_2O_2, denn bei Abwesenheit eines Ag-Salzes wird gebundenes NH_3 durch Persulfat in saurer Lsg. nicht zu HNO_3 oxydiert. Und ist Persulfat im Überschuſs (etwa im Doppelten), so wird, auch unter Druck, das Ammoniak niemals quantitativ zu HNO_3 oxydiert.

Die *hydrolytische Zers. der Überschwefelsäure* in H_2SO_4 und CAROsche Säure (vgl. BAEYER und VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 853; C. **1901**. I. 1138) u. weiterhin der letzteren in H_2SO_4 und H_2O_2 erfolgt bei höherer Temperatur schon vollständig mit verd. H_2SO_4 [wenn man z. B. 10 g $(NH_4)_2S_2O_8$ mit 20 ccm 10%ig. H_2SO_4 während 6—7 Stdn. auf etwa 70° erwärmt]; der Fortgang u. der Endpunkt der Umwandlung lassen sich mittels Anilinwasser oder mit $AgNO_3$-Lsg. leicht qualitativ verfolgen. Mit ersterem Reagens gibt Überschwefelsäure Anilinschwarz und event. Chinon, mit letzterem eine Bräunung von Ag_2O_2, während CAROsche Säure mit Anilinwasser Nitroso-, bezw. Nitrobenzol gibt u. mit $AgNO_3$-Lsg. nicht reagiert.

Im experimentellen Teil beschreibt u. zeichnet Vf. einen von Gebr. MUENKE, Berlin zu beziehenden App. aus Glas, in welchem die Mischung durch eine Schüttelmaschine ununterbrochen in Bewegung gehalten, zugleich mit flieſsendem oder Eiswasser gekühlt oder mit Dampf erhitzt, und der entweichende O in einem Meſscylinder aufgefangen werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3966—71. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

R. Kempf, *Oxydation von Ammoniak mittels Alkalipersulfat in alkalischer Lösung.* Alkalipersulfat oxydiert in alkal. Lsg. freies NH_3 auch ohne Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt zu Salpetersäure, in ammoniakalischer Lsg. (NH_4-Persulfat) bei Ggw. von Ag_2SO_4 dagegen ausschlieſslich zu elementarem N (vgl. MARSHALL, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **23**. 163; C. **1901**. I. 559); bei überschüssigem NH_4-Salz u. bei Abwesenheit von Silbersalz tritt teilweise Oxydation des NH_3 zu HNO_3, teilweise zu N u. in geringem Grade zu HNO_2 ein; auch höhere Temperatur veranlaſst eine Minderausbeute an HNO_3:

$$4Na_2S_2O_8 + NH_3 + 9NaOH = NaNO_3 + 8Na_2SO_4 + 6H_2O,$$
$$3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2.$$

Die übliche Best. des NH_3 durch Dest. mit überschüssigem NaOH und Oxydation mit Silberperoxyd zu HNO_3 (vgl. voranst. Ref.) gelingt daher beim käuflichen $Na_2S_2O_8$ nicht; man versetzt vielmehr eine Lsg. von 12,5 g $Na_2S_2O_8$ in 40 ccm W. mit 40 ccm $2^1/_2$-n. H_2SO_4 und 10 g Zinkgranalien (*Zinkstaub* von KAHLBAUM enthält 0,04% NH_3) bis zur völligen Zerstörung der Überschwefelsäure, gibt überschüssige NaOH hinzu, destilliert und fängt in Oxalsäure auf. — Das käufliche $Na_2S_2O_8$ enthält 0,78% NH_3. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3972—74. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

P. Pfeiffer und **V. Pimmer**, *Über pyridin- und chinolinhaltige Kupfersalze.* Die Vff. haben untersucht, welche Pyridin- u. Chinolinadditionen an Cu-Salze, besonders an Nitrat und Bromid, möglich sind. Es wurde dabei das relativ seltene Hexaadditionsprod. beim Nitrat aufgefunden. Über die Konstitution wird nichts Bestimmtes ausgesagt (Py = Pyridin, Ch = Chinolin).

Experimentelles. *Tetra-Py-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 4Py$. Durch Verreiben von $Cu(NO_3)_2$ mit Py zu einem dicken, blauvioletten Brei unter Abkühlung auf 40°. Blauviolette, monokline Kristalle gehen durch Erhitzen auf 100° oder durch Stehen an freier Luft über in *Di-Py-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2Py$, mit F. 155°, hellblaue Kristalle. — *Tri-Py-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Py$. Durch teilweise Umwandlung des Tetrapyridinsalzes in die Dipyridinverb. und Umkristallisieren aus absolutem A. Hellblaue Kristalle, die sich in Pyridin zur Hexaverb. umwandeln. — *Hexa-Py-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6Py$, oktaedrische, kobaltblaue Kristalle, swl. in absolutem, ll. in wasserhaltigem Py, gehen an der Luft oder durch Umkristallisieren aus A. in die Tetraverb. über. — *Hydrat des Di-Py-Kupfernitrats*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2Py \cdot 2H_2O$, große, blaue Tafeln. — *Hydrat des Hexa-Py-Kupfernitrats*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6Py \cdot 3H_2O$, kleine, tiefblaue Kristalle. — *Di-Ch-Kupfernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2Ch$, feines, indigoblaues Pulver aus Nädelchen. — *Di-Py-Kupferbromid*, $CuBr_2 \cdot 2Py$. B. aus den Komponenten, grüne Nädelchen mit F. 145°. — *Hexa-Py-Kupferbromid*, $CuBr_2 \cdot 6Py$, blaue, kristallische Masse. — *Tetrabromocuprisaures Pyridinium*, $(CuBr_4) \cdot (HPy)_2$, aus $CuBr_2 \cdot Py_2$, gel. in konz. HBr, rotschwarze, monokline Nadeln, l. in A. u. Aceton. — *Tetrabromocuprisaures Chinolinium*, $(CuBr_4)(HCh)_2 + 3H_2O$, schwarze Blättchen, ll. in W. mit grünlicher Farbe. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 98—111. 2/12. [18/10.] 1905. Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Arthur Stähler und **Heinz Wirthwein**, *Über die Vanadinsesquisulfate.* Wie für das Titansesquisulfat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2620; C. **1905**. II. 609) haben die Vff. auch für das Vanadinsesquisulfat die B. einer komplexen H_2SO_4-Verb. beobachtet. — Bei der Zers. des Vanadinsesquichlorids mit H_2SO_4 im Vakuum oder der elektrolytischen Reduktion einer Vanadylsulfatlsg., welche durch Behandeln von 100 g in V_2O_5, 200 ccm H_2O und 100 ccm konz. H_2SO_4 mit SO_2 und nachfolgendem Erwärmen bis zur Lsg. erhalten wurde, schied sich die *Vanadinsesquisulfatschwefelsäure*, $N_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 + 12H_2O$, als grünes, seidenglänzendes Kristallmehl ab; unl. in Eg., A., Ä. und 60%ig. H_2SO_4, l. in W. und HCl mit grüner Farbe. — Wurde die Lsg. des grünen Sesquisulfats in wenig W. nach Zusatz von H_2SO_4 im CO_2-Strome langsam auf 180° erhitzt, so fiel das *wasserfreie Vanadinsesquisulfat*, $V_2(SO_4)_3$, als gelbes, mikrokristallinisches Pulver aus; unl. in W., A., Ä., konz. H_2SO_4, l. in HCl mit gelbbrauner Farbe, in sd., verd. H_2SO_4 mit grüner Farbe; zers. sich beim Erhitzen an der Luft unter B. von V_2O_5. — $V_2(SO_4)_3 \cdot SO_4(NH_4)_2 + 12H_2O$, durch Einkochen einer wss. Lsg. von 1 Mol. Vanadinschwefelsäure mit 2 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ bei Luftabschluß dargestellt, wurde in meergrünen, in W. und H_2SO_4 unl., in HCl l. Kristallen erhalten; beim Kochen mit konz. H_2SO_4 zers. es sich in $(NH_4)_2SO_4$ und gelbes Sesquisulfat. — $V_2(SO_4)_3 \cdot SO_4Rb_2 + 12H_2O$ wurde dem NH_4-Salz analog er-

halten und zeigte dieselben Eigenschaften wie jenes. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3978—80. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Adrien Jaquerod u. **F. Louis Perrot**, *Schmelzpunkt des Goldes und Ausdehnung einiger Gase bei hohen Temperaturen.* (Forts. von Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20**. 128; C. **1905**. II. 958.) Der F. des Au läfst sich zu 1067,4° mit einem maximalen möglichen Fehler von 1,8° angeben. Dieser Fehler kann herrühren von der Kalibrierung u. der Ausdehnung des Thermometers, von der ungleichmäfsigen Temperaturverteilung im Ofen und der Unsicherheit der Temperatur in der Kapillare. D. BERTHELOT hatte 1065,6, HOLBORN u. DAY 1064,3 angegeben, der wahrscheinlichste Wert ist daher rund 1066°. Auf Grund dieses Fixpunktes wurden die Ausdehnungskoeffizienten der fünf benutzten Gase bei konstantem Volumen zwischen 0 und 1066° bestimmt; die Werte, die von dem Absolutwerte des F. des Au unabhängig sind, wurden folgendermafsen gefunden:

Gas	Anfänglicher Druck bei 0°	Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 u. 1066°
N_2	200 mm, 230 mm	0,0036643
Luft	230	0,0036643
CO	230	0,0036638
O_2	286—230	0,0036652
CO_2 I	240	0,0036756
CO_2 II	170	0,0036713

Mit Hilfe dieser Gröfsen kann man die DD. dieser Gase bei 1066° u. 760 mm Druck berechnen, wenn man diese Werte bei 0° und den oben angegebenen Druck bestimmt. Zur Berechnung wurden ferner die Kompressibilitätskoeffizienten nach Lord RAYLEIGH benutzt. Es ergaben sich für die Molekulargewichte (O = 32) bei 1067° die Werte:

N_2	28,016	O_2	= 32
CO	28,009	CO_2	= 43,992

Diese stimmmen auf einige Zehntausendstel mit den auf chemischem Wege bestimmten Zahlen überein. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20**. 506—29. 15/11. 1905. Genf. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

A. Gutbier u. **A. Krell**, *Zur Kenntnis des Palladiums.* Die Vff. beschreiben die Bildungsweisen der Palladochlorid(bromid)doppelsalze u. Palladosamminderivate mit alkylierten Aminen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2105—7; C. **1905**. II. 297 bis 298). Die ersteren entstehen leicht beim Zusammenbringen der Komponenten, die letzteren bei Einw. einer alkoh. Lsg. der Base auf neutrale wss. Lsgg. von Chloro- oder Bromopalladiten, 2. durch Erhitzen der wss. Lsgg. der von überschüssiger S. befreiten Doppelsalze und 3. bei Einw. einer überschüssigen Menge der in A. gel. Base auf geringe Mengen Pd-Halogenidlsgg.

Palladochloridmethylanilinchlorhydrat, $PdCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl$, braune Nadeln. — *Pd''-bromidmethylanilinbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3 \cdot HBr$, rotbraune Nadeln u. Blättchen. — *Pd''-chloridäthylanilinchlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot HCl$, braune Nadeln oder Blättchen. — *Pd''-bromidäthylanilinbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot HBr$, braune Nadeln. — *Pd''-chloriddiäthylanilinchlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot HCl$, dunkelbraune Spiefse, Nadeln. — *Pd''-bromiddiäthylanilinbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HBr$, rotbraune Nadeln. — *Pd''-phenylmethylaminchlorid*, $Pd[C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3]_2Cl_2$, goldgelbe, mkr. Nadeln, ll. in h. NH_3-Lsg. unter Umwandlung in die NH_3-Derivate, ebenso wie die folgenden. — *Pd''-(di-)phenyl-*

methylaminbromid, $Pd[C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3]_2Br_2$, gelbrote Blättchen. — *Pd-(di-)phenyläthylaminchlorid*, $Pd[C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5]_2Cl_2$, gelber Nd. — *Pd-(di-)phenyläthylaminbromid*, dunkelgelbe, grünschimmernde Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3869—73. 9/12. [20/11.] 1905. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

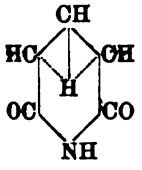
Organische Chemie.

John Wade, *Der Einfluſs von Wasser und Alkoholen auf den Siedepunkt von Estern. I. Eine Modifikation der Markownikowschen Darstellungsmethode. Essigsäureäthylester* bildet mit A. und W. binäre und ternäre Mischungen von niedrigem Kp. Die ternäre Mischung enthält 9% A. u. 8% W.; sie hat den Kp. 70,3°. Die binären Mischungen enthalten 8,6% W. (Kp. 70,5°) oder 30,6° A. (Kp. 71,8°.) Die meisten Ester bilden mit ihren zugehörigen Alkoholen u. W. solche Mischungen u. man erhält daher bei der Darst. von Estern nach der MARKOWNIKOWschen Methode der kontinuierlichen Dest. bei Ggw. von H_2SO_4 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1177) gewöhnlich ternäre Mischungen. Da sich jetzt zeigt, daſs die MARKOWNIKOWsche Rk. im Gegensatz zu der zu Grunde liegenden Esterifizierung meist leicht bei 100° und bei Ggw. irgend einer starken S. vor sich geht, läſst sie sich leicht als allgemeine und automatische Methode zur Darst. dieser ternären Mischungen und der betreffenden Ester verwenden. Die niedrigeren Alkylester der Ameisen-, Essig-, Propion- u. Buttersäure lassen sich bei gewöhnlichem Druck, verschiedene schwerer flüchtige Ester bei gleicher Temperatur und etwas vermindertem Druck darstellen. Die Reinigung der Ester läſst sich oft durch Dest. mit W. erreichen, weil sich der A. zwischen dem W. und dem Ester verteilt, und der Dampfdruck des wss. A. bei dem Kp. der ternären und binären Mischungen so niedrig ist, daſs die Mischungen übergehen, während der wss. A. noch zurückbleibt. Durch Wiederholung der Dest. mit W. kann man so immer weitere Mengen des A. mit dem W. zurückhalten u. so den A.-Gehalt auf ca. 1% herabdrücken. Diese Methode liefert bessere Resultate als die übliche des Waschens mit $CaCl_2$-Lsg. und Trocknens mit $CaCl_2$. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 240; J. Chem. Soc. London **87**. 1656—68. Nov. 1905. GUYs Hospital. London Bridge.) POSNER.

G. Bruni und **A. Manuelli**, *Über die Eigenschaften des Äthylencyanids als Lösungs- und Ionisierungsmittel.* Bei Benutzung des *Äthylencyanids* (*Bernsteinsäurenitrils*) als kryoskopisches Lösungsmittel erhielten die Vff. ganz merkwürdige Ergebnisse. Zunächst wurde die Molekulardepression unter Anwendung von *Naphtalin*, *Diphenyl*, *Dibenzyl* und *Malonsäurediäthylester* übereinstimmend zu 182,6 gefunden. Dieser Wert ist der höchste von allen bisher bekannten und stimmt durchaus nicht mit der RAOULTschen Regel überein, daſs die Molekulardepression dividiert durch das Molekulargewicht für alle Stoffe etwa = 0,6 ist. Dem entsprechend muſs die Schmelzwärme des Äthylencyanids sehr klein sein, nämlich 11,75 kal., und die molekulare Schmelwärme 0,94 kal. *Äthylenchlorid* u. *Äthylenbromid* bilden mit dem Bernsteinsäurenitril feste Lsgg., denn sie zeigen eine zu kleine Molekulardepression. Hydroxylhaltige Stoffe sind in diesem Lösungsmittel stark polymerisiert, weniger stark das *Urethan*. Entsprechend seiner hohen Dielektrizitätskonstante wirkt es auf Salze als stark dissociierendes Lösungsmittel, wie durch die Gefrierpunktsbestst. mit *KJ* und *Tetramethylammoniumjodid* gezeigt wurde. Die Chloride des Mn, Cu, Co, Ni sind nur spurenweise löslich. Im Gegensatz zum Bernsteinsäurenitril ist das Oxalsäurenitril nicht ionisierend, möglicherweise infolge des Fehlens von Wasserstoffatomen in den Molekülen. (Z. f. Elektrochemie **11**. 860—62. 1/12. [2/11.] 1905. Bologna.) SACKUR.

Jocelyn Field Thorpe, *Die Konstitution der Glutakonsäure.* Es ist bekannt, daſs eine Doppelbindung in β,γ-Stellung zur Carboxylgruppe leicht in α,β-Stellung übergeht, doch ist das Verhalten der *Glutakonsäure*, $COOH\cdot\overset{\alpha}{C}H_2\cdot\overset{\beta}{C}H:\overset{\gamma}{C}H\cdot COOH$, in dieser Beziehung noch nicht untersucht. Nach der Formel muſste es drei Methylglutakonsäuren (α. β, γ), vier Dimethylglutakonsäuren ($\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ und $\alpha\gamma$), drei Trimethylglutakonsäuren ($\alpha\alpha\beta$, $\alpha\alpha\gamma$ und $\alpha\beta\gamma$) und eine Tetramethylglutakonsäure geben. Die hiervon bisher noch nicht bekannten SS. stellt Vf. nach Methoden dar, die die Konstitution zweifellos zeigen, und findet, daſs die α,β- und β,γ-*Dimethylglutakonsäuren* ($COOH\cdot CHMe\cdot CMe:CH\cdot COOH$ und $COOH\cdot CH_2\cdot CMe:CMe\cdot COOH$) und ebenso die *β-Methyl-α-äthyl-* und die *β-Methyl-γ-äthylglutakonsäuren* nicht isomer, sondern identisch sind. Die Doppelbindung in der Glutakonsäure und den entsprechenden Derivaten ist daher nicht fest, sondern wandert zwischen α,β und β,γ-Stellung. Nur wenn beide Wasserstoffe der CH_2-Gruppe durch Alkyl substituiert sind, ist die Lage der Doppelbindung fixiert, und diese Verbb. sind daher auch die einzigen, die Cis-Trans-Isomerie zeigen.

Derivate der Glutakonsäure entstehen durch Rk. von Cyanessigsäureester oder Cyanmonoalkylessigsäureester mit Acetessigester oder Monoalkylacetessigester. Die entstehenden Ester liefern je nach Art des hydrolysierenden Mittels und je nach ihrer Konstitution entweder Derivate der Glutakonsäure oder Derivate des 2:6-Dioxypyridins. Die oben über die Konstitution der Glutakonsäure ausgesprochene Ansicht findet ihre Bestätigung in dem Verhalten der verschiedenen Derivate des *2,6-Dihydroxypyridins* gegen salpetrige S. Dies veranlaſst den Vf., auch für diese Verbb. eine entsprechende Formel aufzustellen, in der die Verschiebbarkeit des einen Wasserstoffatoms ausgedrückt ist, so für die Ketoform des 2,6-Dihydroxypyridins selbst nebenstehende Formel. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 239; J. Chem. Soc. London **87**. 1669—85. November 1905. Manchester. Victoria Univ.)



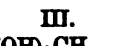
POSNER.

Harold Rogerson u. **Jocelyn Field Thorpe**, *Einige Alkylderivate der Glutakonsäure und des 2,6-Dihydroxypyridins.* Die reaktive Natur des übrigbleibenden Wasserstoffatoms im Natriumcyanessigester ist früher (J. Chem. Soc. London **77**. 923; C. **1900**. II. 466) daraus erklärt worden, daſs diese Verb. in der Enolform, die Natriumverb. des Malonesters dagegen in der Ketoform reagiert. Dies wird durch die folgenden Verss. bestätigt. So reagiert Natriummalonester nicht mit Acetessigester, während Natriumcyanessigester sich leicht mit demselben kondensiert. Hierbei entsteht *α-Cyan-β-methylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC\cdot CH(CN)\cdot C(CH_3)=CH\cdot COOC_2H_5$ (aus 23 g Na in 70 g A., 113 g Cyanessigester und 130 g Acetessigester beim Erhitzen auf dem Wasserbade). Farbloses Öl, Kp_{25}. 170—172°. Daneben entsteht in kleiner Menge der saure Ester derselben S. Derselbe verliert bei der Dest. CO_2 u. geht über in *γ-Cyan-β-methylcrotonsäureäthylester*, $CH_3(CN)\cdot C(CH_3)=CH\cdot COOC_2H_5$. Farbloses Öl, Kp. 250°. Verseift man den Cyanmethylglutakonsäureester mit Salzsäure, so entsteht: 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureester, 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin u. β-Methylglutakonsäure. — *4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{11}O_4N$ (I.). Entsteht beim Kochen bis zur Lsg. Farblose Prismen aus Eg., F. 218°. — Chlorhydrat. Feine Nadeln,

I. $N<\begin{matrix}C(OH)\cdot C(COOC_2H_5)\\ C(OH)\text{———}CH\end{matrix}>C\cdot CH_3$ II. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(COOC_2H_5)\text{—}CO\\ C(:NOH)\text{——}CO\end{matrix}>NH$

die von W. sofort zers. werden. — *Isonitrosoderivat*, $C_9H_{10}O_5N_2$ (II.), entsteht durch Lösen in Eg. und Eingieſsen in Natriumnitritlsg. Gelbe Nadeln aus absolutem A.,

F. 160° unter Schwärzung. — *4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin*, $C_6H_7O_2N, H_2O$ (III.),

III. 

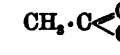
IV.

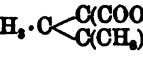
V.

entsteht bei längerem Kochen. Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W., F. 194°, oder wasserfreie Platten aus absol. A. vom gleichen F. Kp_{765}. 305°. Bildet Salze mit 1 oder 2 Äquivalenten Metall. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — Chlorhydrat, $C_6H_7O_2N, HCl$. Farblose Nadeln, l. in W., wird aber sofort zersetzt. — Sulfat. Nadeln. Wird von W. zers. — *Dibenzoylverb.*, $C_{20}H_{15}O_4N$. Nadeln aus absol. A., F. 94°. — *Isonitrosoverb.*, $C_6H_6O_3N_2$ (IV.). Gelbe Prismen aus W., F. 178° unter Schwärzung. — *β-Methylglutakonsäure*, $C_6H_8O_4$. Platten aus starker HCl, F. 149°. Verliert bei 180° H_2O und bildet das Anhydrid. — Ag-Salz, $C_6H_6O_4Ag_2$. Weißer, unl. Nd. — *Anhydrid*, $C_6H_6O_3$. Durch Kochen der S. mit Acetylchlorid. Farblose Nadeln aus PAe. — *Anilsäure*, $C_6H_5NHCO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Aus dem Anhydrid u. Anilin in Bzl.-Lsg. Platten aus Bzl., F. 143°. Erhitzt man β-methylglutakonsaures Ammonium unter 500 mm Druck, so geht bei 270—275° 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin über.

Behandelt man α-Cyan-β-methylglutakonsäureäthylester mit kons. H_2SO_4, so entsteht der schon beschriebene 4-Methyl-2,6-hydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester. Bei längerer Einw. entsteht *β-Methylglutakonamid-α-carbonsäureäthylester*, $NH_2CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$. Prismen aus Eg., F. 218°. Erhitzt man das Amid auf 190°, so entsteht 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester. Mit alkoh. KOH liefert der Cyanmethylglutakonsäureester 4-Methyl-2,6-dihydroxypyridin. Mit wss. KOH entsteht die *Kaliumverb.* $C_2H_5OOC \cdot CK(CN) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$, ll. in W. Beim Ansäuern entsteht der Ester zurück. Behandelt man die Kaliumverb. mit absol. A. u. CH_3J, so erhält man *α-Cyan-α,β-dimethylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$. Öl, Kp_{25}. 167°. Derselbe Ester entsteht auch aus Natriumcyanessigester und Acetessigester, wenn man die durch Kondensation dieser beiden erhaltene Na-Verb. direkt mit CH_3J weiter behandelt.

α,β-Dimethylglutakonsäure, $HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$, entsteht bei der Verseifung des α-Cyandimethylglutakonsäureesters mit HCl. Federartige Kristalle aus W., F. 145° unter Anhydridbildung. Entfärbt sofort Permanganatlsg. — Ag-Salz, $C_7H_8O_4Ag_2$. Weißer, amorpher Nd. — *Anhydrid*, $C_7H_8O_3$. Beim Kochen der S. mit Acetylchlorid. Kp_{25}. 163°. — *Anilsäure*, $C_6H_5NHCO \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl.-Lsg. Nadeln aus Bzl., F. 139°. Neben der Dimethylglutakonsäure entsteht bei der eben erwähnten Verseifung *4,5-Dimethyl-2,6-dihydroxypyridin*, $C_7H_9O_2N$ (V.). Farblose Nadeln aus absolutem A., F. 189°, wl. in h. W. Liefert mit Phtalsäureanhydrid einen blauen, mit diazotiertem p-Nitranilin einen gelben Farbstoff. Reagiert als einbasische S. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. — Chlorhydrat, $C_7H_9O_2N, HCl$. Nadeln, ll. in W. unter Dissociation. — *Dibenzoylverb.*, $C_7H_7O_2N(C_6H_5 \cdot CO)_2$. Prismen aus Eg., F. 179°. — *Isonitrosoverb.*, $C_7H_8O_3N_2$ (VI.). Beim Eingießen der mit $NaNO_2$ versetzten Lsg. in Essigsäure. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 167—169°. L. in Soda mit roter Farbe. Eisenvitriol gibt eine blaue Färbung. 4,5-Dimethyl-2,6-dihydroxypyridin entsteht auch bei der Dest. des NH_4-Salzes der Dimethylglutakonsäure bei 500 mm Druck

VI. 

VII. 

u. dest. bei 265—260°, oder aus α-Cyan-α,β-dimethylglutakonester mit kons. H_2SO_4 oder beim Kochen mit alkoh. KOH.

Löst man 23 g Na in A. u. erhitzt mit 113 g Cyanessigester u. 144 g Methylacetessigester, so entsteht *α-Cyan-β,γ-dimethylglutakonsäureester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Dickes Öl, Kp_{25}. 168°. Verseift man diesen Ester durch Kochen mit konz. HCl, so entsteht *β,γ-Dimethylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOH$. Federartige Kristalle aus W., F. 145°. Die S. erwies sich als völlig identisch mit der oben beschriebenen α,β-Dimethylglutakonsäure (vgl. vorstehendes Ref.). Behandelt man denselben Ester ohne Kühlung mit dem gleichen Volumen konz. H_2SO_4, so entsteht *3,4-Dimethyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}O_4N$ (VII.). Nadeln aus A., F. 187°. Reagiert nicht mit salpetriger S. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln, die mit W. dissociieren. Bei der Verseifung des α-Cyan-β,γ-dimethylglutakonesters mit alkoh. KOH entsteht dasselbe *4,5-Dimethyl-2,6-dihydroxypyridin* wie aus α-Cyan-α,β-dimethylglutakonester.

Bei weiterer Methylierung des α-Cyan-α,β-dimethylglutakonesters entsteht *α-Cyan-β,γ-trimethylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Man mischt 48 g des genannten Esters mit einer Lsg. von 4,6 g Na in A. und 30 g CH_3J und kocht. Öl, Kp_{25}. 160—161°. Versucht man, diesen Ester noch weiter zu methylieren, so entsteht Kohlensäureäthylester und *γ-Cyan-α,β,γ-trimethylcrotonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Öl, Kp_{750}. 245°. Verseift man α-Cyan-α,β,γ-trimethylglutakonsäureester mit HCl, so entsteht 3,4,5-Trimethyl-2,6-dihydroxypyridin u. α,β,γ-Trimethylglutakonsäure. — *3,4,5-Trimethyl-2,6-dihydroxypyridin*, $C_8H_{11}O_2N$. Farblose Platten aus W., F. 180°. Reagiert als einbasische S. und einsäurige Base. Reagiert weder mit Phtalsäureanhydrid, noch mit diazotiertem p-Nitranilin. — Chlorhydrat, $C_8H_{11}O_2N$, HCl. Nadeln, die mit W. dissociieren. — *Dibenzoylverb.*, $C_8H_9O_2N(COC_6H_5)_2$. Nadeln aus Eg., F. 188°. — *α,β,γ-Trimethylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOH$. Nadeln aus W., F. 127° unter Anhydridbildung. — Ag-Salz, $C_8H_{10}O_4Ag_2$. Weißer Nd. — *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_3$. Beim Kochen der S. mit Essigsäureanhydrid. Prismen aus PAe., F. 119°. Destilliert man das NH_4-Salz der S., so entsteht ebenfalls das vorstehende Pyridinderivat.

Eine weitere Methylierung des γ-Cyan-α,β,γ-trimethylcrotonsäureesters gelang nicht. Bei dem Vers., denselben Körper mit A. und H_2SO_4 zu verestern, entstand eine *Verb.* (Platten aus verd. A., F. 190°) von der Zus. $C_{10}H_{15}O_2N$, die wahrscheinlich *3,4,5-Trimethyl-2-hydroxy-6-äthoxypyridin* ist. Der gesuchte *α,β,γ-Trimethylglutakonsäureäthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$, entsteht aber direkt aus dem Ag-Salz der zugehörigen S. mit C_2H_5J. Farbloses Öl, Kp_{25}. 125—127°. Auch dieser Ester läßt sich nicht weiter methylieren.

Dieselben Verbb. wie aus α-Cyan-α,β-dimethylglutakonester entstehen auch bei weiterer Methylierung des α-Cyan-β,γ-dimethylglutakonesters. Behandelt man die vorher erwähnte Kaliumverb. $C_2H_5OOC \cdot CK(CN) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ mit A. und C_2H_5J, so erhält man *α-Cyan-β-methyl-α-äthylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$. Öl vom Kp_{25}. 163°. Verseift man diesen Ester mit HCl, so entsteht β-Methyl-α-äthylglutakonsäure u. 4-Methyl-5-äthyl-2,6-dihydroxypyridin. — *β-Methyl-α-äthylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Platten aus W., F. 164° unter Anhydridbildung. — Ag-Salz, $C_8H_{10}O_4Ag_2$. Weißer Nd. — *Anhydrid*, $C_8H_{10}O_3$. Aus der S. beim Kochen mit Acetylchlorid. Platten aus PAe., F. 53°. — *Anilsäure*, $C_6H_5NHOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$. Aus dem Anhydrid und Anilin in Bzl.-Lsg. Nadeln aus Bzl., F. 129°. — *4-Methyl-5-äthyl-2,6-dihydroxypyridin*, $C_8H_{11}O_2N$ (VIII.). Prismen aus absol. A., F. 175°. — Chlorhydrat, $C_8H_{11}O_2N$, HCl, Prismen, ll. in W. unter Dissociation. — *Dibenzoylverb.*, $C_8H_9O_2N(COC_6H_5)_2$. Nadeln aus verd. A., F. 87°. — *Isonitrosoverb.*, $C_8H_{10}O_3N_2$. Gelbe Prismen aus verd. A. Dasselbe Pyri-

VIII.

dinderivat entsteht bei der Dest. des NH_4-Salzes der Methyläthylglutakonsäure, sowie bei der Verseifung des α-Cyan-β-methyl-α-äthylglutakonsäureesters mit alkoh. KOH.

Bei der Kondensation von Natriumcyanessigester mit Äthylacetessigester entsteht *α-Cyan-β-methyl-γ-äthylglutakonsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3) : C(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$. Öl, Kp_{25}. 163°. Liefert bei der Verseifung mit HCl *β-Methyl-γ-äthylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : C(C_2H_5) \cdot COOH$. Platten aus W., F. 164° unter Anhydridbildung. Ist identisch mit der vorher beschriebenen β-Methyl-α-äthylglutakonsäure. Bei der Verseifung desselben Esters mit H_2SO_4 entsteht *4-Methyl-3-äthyl-2,6-dihydroxypyridin-5-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_4N$. Nadeln aus absol. A., F. 134°. Bei der Verseifung desselben Esters mit alkoh. KOH entsteht 4-Methyl-3-äthyl-2,6-dihydroxypyridin, das mit dem vorher beschriebenen 4-Methyl-5-äthyl-2,6-dihydroxypyridin völlig identisch ist. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 239; J. Chem. Soc. London **87**. 1685—1714. Dezember 1905. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

Francis Vernon Darbishire und **Jocelyn Field Thorpe**, *Notiz über die Bildung der β-Methylglutakonsäure und α,β-Dimethylglutakonsäure*. Bei der Abspaltung von HBr aus Bromderivaten der substituierten Glutarsäuren ist ein dreifacher Verlauf der Rk. möglich, nämlich: 1. B. der entsprechenden Glutakonsäure, 2. der entsprechenden Cyklotrimethylendicarbonsäure, 3. des entsprechenden γ-Laktons. Die Vff. untersuchen in dieser Hinsicht den *α-Brom-β-methylglutarsäureester* und den *α-Brom-α,β-dimethylglutarsäureester*, ohne zu bestimmten Resultaten über die Bedingungen für die einzelnen Reaktionsmöglichkeiten zu kommen. In beiden Fällen entstanden Gemische, aus denen nur die Glutakonsäuren mit Sicherheit isoliert werden konnten.

α-Cyan-β-methylglutarsäureäthylester, $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COO C_2H_5$. Aus 113 g Cyanessigester in A. mit 1 Mol. Na und 114 g β-Methylakrylsäureester beim Erhitzen (24 Stdn.). Farbloses Öl, Kp_{25}. 190°. Bei der Verseifung dieses Esters mit verd. H_2SO_4 entsteht *β-Methylglutarsäure*, die durch Dest. in ihr *Anhydrid* übergeführt wird. Dieses (30 g) wird mit PBr_5 (100 g) erwärmt und mit Brom (40 g) versetzt. Das Prod. wird durch Stehen mit absol. A. verestert und liefert so *α-Brom-β-methylglutarsäureäthylester*, $C_{10}H_{17}O_4Br$. Öl, Kp_{25}. 165—168°. Kocht man diesen Ester (30 g) mit Diäthylanilin (45 g), so erhält man ein Gemisch von Prodd., das durch fraktionierte Dest. zerlegt wird. Die eine Fraktion — Kp. 269—272° — ist wahrscheinlich der Laktonäthylester. Aus der Fraktion vom Kp. 240—243°, die ein Gemisch darstellt, konnte nur durch Verseifung *β-Methylglutakonsäure* isoliert werden, die mit der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen identisch war.

Analog wurde durch Verseifung von *α-Cyan-α,β-dimethylglutarsäureester* *α,β-Dimethylglutarsäure* und deren Anhydrid gewonnen. Aus 33 g des Anhydrids, 100 g PBr_5 u. 40 g Brom wurde *α-Brom-α',β-dimethylglutarsäureäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, erhalten. Öl, Kp_{25}. 160—163°. Erhitzt man den Ester mit dem $1^1/_2$-fachen Gewicht Diäthylanilin, so erhält man wiederum ein Gemisch. Die Fraktion vom Kp. 265—266° ist wahrscheinlich der Laktonäthylester, und aus der Fraktion vom Kp. 239—240° wurde durch Verseifung *α,β-Dimethylglutakonsäure*, $HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) = CH \cdot COOH$, erhalten, die mit der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen S. identisch ist. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 239; J. Chem. Soc. London **87**. 1714—21. Dez. 1905. Manchester. Victoria-Univ.) POSNER.

Emil Fischer u. **Otto Warburg**, *Spaltung des Leucins in die optisch-aktiven Komponenten mittels der Formylverbindung*. Bequemer als die Zerlegung des Leu-

einäthylesters mittels Pankreasferment (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 290; C. **1905**. I. 923) oder des racemischen Leucins mittels der Benzoylverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2370; C. **1900**. II. 843) ist die Zerlegung der racemischen *Aminosäuren* mittels der *Formylverbb.*, die leicht durch Kochen mit Ameisensäure entstehen, sich leicht mittels Brucin in die optischen Komponenten trennen lassen, welch letztere durch Kochen mit SS. oder Erwärmen mit verd. Alkalien schnell in die aktiven Aminosäuren sich zurückverwandeln. Auch die *Polypeptide* lassen sich auf diese Weise formylieren.

Formyl-d,l-leucin, $C_7H_{13}O_3N$; man erhitzt Leucin mit der $1^1/_2$-fachen Menge käuflicher, wasserfreier Ameisensäure von 98,5% 3 Stdn. auf dem Wasserbade, verdampft das Lösungsmittel bei 20 mm Druck möglichst vollständig, erhitzt den zurückbleibenden Sirup abermals mit der gleichen Menge Ameisensäure 3 Stdn. auf 100°, destilliert ab und wiederholt die Operation nochmals. Beim Verdampfen erstarrt der Rückstand kristallinisch u. wird mit der $1^1/_2$-fachen Menge eiskalter $^1/_1$-n. HCl verrieben, mit wenig Eiswasser sorgfältig gewaschen u. aus der dreifachen Menge h. W. unter Zusatz von Tierkohle durch scharfes Abkühlen umkristallisiert. Die salzsaure Lsg. enthält Leucin und hydrolysierendes Formylleucin; Oktaeder mit häufig abgeschrägten Ecken, F. 114—115° (115—116° korr.), sll. in absol. A. und h. W., reagiert sauer; sll. in h. Essigester, swl. in Ä., Bzl. u. Chlf., fast unl. in PAe., ll. in Alkalien und NH_3. Geht beim Schütteln unter Eiskühlung (10 g gepulvertes Formylleucin) mit 50 ccm eiskaltem Acetylchlorid und bei allmählichem Eintragen von 14,5 g PCl_5, Abdampfen bei 0,5 mm Druck u. Verreiben mit PAe. in *Formylleucylchlorid*, $C_4H_9 \cdot CH(NH \cdot COH) \cdot CO \cdot Cl$, über; glänzendes, anscheinend kristallinisches Pulver. — Erwärmt man eine Lsg. von 50 g Formyl-d,l-leucin in 4 l absol. A. mit 124 g wasserfreiem Brucin bis zur Lsg., so kristallisiert beim Abkühlen ein Teil des Brucinsalzes des Formyl-d-leucins aus; die alkoh. Mutterlauge, die das Brucinsalz des Formyl-l-leucins enthält, wird unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in 450 ccm W. gelöst, auf 0° abgekühlt und daraus mit 175 ccm $^1/_1$-n. NaOH das Brucin gefällt; die alkal. Lsg. wird rasch mit 23 ccm $^5/_1$-n. HCl versetzt, unter geringem Druck auf 100 ccm eingedampft und mit weiteren 15 ccm $^5/_1$-n. HCl unter Eiskühlung versetzt, worauf sich das Formyl-l-leucin abscheidet. Auf gleiche Art wird aus dem Brucinsalz des Formyl-d-leucins das letztere in Freiheit gesetzt. — Die *aktiven Formylleucine* zeigen ähnliche Löslichkeit wie das inaktive, schmelzen aber höher; F. 139—142° (141—144° korr.), sie kristallisieren aus h. W. in zentimeterlangen, dicken Nadeln (u. Mk. schmale Prismen). *Formyl-d-leucin*, $[\alpha]_D^{20}$, bestimmt in absolut alkoh. Lsg. = +19,2°, nochmals aus W. umkristallisiert = +18,8°; *Formyl-l-leucin*, $[\alpha]_D^{20}$ in absolut alkoh. Lsg. = —18,4 bis —18,5°. In alkal. Lsg. ist die Drehung viel stärker. — *l-Leucin;* man kocht Formyl-l-leucin mit der zehnfachen Menge 10%ig. HCl 1—$1^1/_2$ Stdn. am Rückfluß, dampft unter stark vermindertem Druck möglichst stark ein, löst in W., verdampft auf dem Wasserbade, löst wieder in W., verd. auf ein bestimmtes Volumen, bestimmt in einem aliquoten Teil das Cl titrimetrisch, setzt zur Hauptfl. die dem Cl entsprechende Menge $^1/_1$-n. LiOH-Lsg., dampft auf dem Wasserbade ein u. fällt den Rest des Leucins mit A.; schmeckt fade und schwach bitter. — $[\alpha]_D^{20}$ = +15,6°; $[\alpha]_D^{20}$ des natürlichen Leucins nach E. SCHULZE = +16,9°. — *d-Leucin*, aus Formyl-d-leucin u. HBr bei 37° nach Zers. des Bromhydrats mit NH_3; schmeckt süß; $[\alpha]_D^{20}$ = —15,6°. Wegen der ungenügenden Übereinstimmung der Werte für natürliches und künstliches aktives Leucin erscheint die Frage nach dessen wirklicher Drehung noch ungelöst.

Formylglycin, $C_3H_5O_3N$ = $CHO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; man erhitzt 5 g Glykokoll mit 7,5 g Ameisensäure von 98,5% 3 Stunden auf 100°, verdampft unter geringem Druck, behandelt den Rückstand noch zweimal in der gleichen Weise mit Ameisen-

säure, laugt den schwach gelben, kristallinischen Rückstand mit wenig eiskaltem W. aus und kristallisiert aus der dreifachen Menge warmem W. um. Derbe MM. oder 4- u. 6-seitige Blättchen, F. 151—152° (153—154° korr.), unter Gasentw.; all. in h. W. und A., swl. in Aceton u. Essigester, swl. in Ä. u. Bzl.; schmeckt stark sauer. — *Formylleucylglycin*, Kristalle, all. in W., spaltet die Formylgruppe leicht ab. — Nach Verss. von W. SCHOELLER ist die oben angegebene Spaltmethode mittels Brucin auch auf *Formylphenylalanin* anwendbar, wahrscheinlich auch für andere racemische Aminosäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3997—4005. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Karl Holdermann, *Über Quecksilberoxycyanid*. Durch die Mitteilungen von RICHARD (J. Pharm. Chim. [6] **18**. 553; C. **1904**. I. 507) veranlaßt, hat Vf. die Verss. von E. HOLDERMANN (Arch. der Pharm. **242**. 32; C. **1904**. I. 831) wiederholt und erweitert. Die Ergebnisse dieser Unters. waren folgende. Es existiert nur ein Quecksilberoxycyanid, und zwar besitzt dieses die Zus. $HgO \cdot Hg(CN)_2$. Es gelingt auf keine Weise, Quecksilbercyanid durch Erhitzen mit der berechneten Menge von HgO vollständig in Oxycyanid überzuführen. Die größte Ausbeute an Oxycyanid erhält man, indem man berechnete Mengen Cyanid (13,5 g) und frisch gefällten, gelben Oxyds (11,5 g) innig mischt, die Mischung in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit W. eben durchfeuchtet und unter mehrmaligem Ersatz des verdampfenden W. 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die Reaktionsmasse mit W. auskocht u. das Salz auskristallisieren läßt. Das reine Quecksilberoxycyanid, $HgO \cdot Hg(CN)_2$, ist ein weißes, lockeres, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich beim Erhitzen bräunt und darauf unter Hinterlassung eines grauen, voluminösen Rückstandes stark verpufft; l. in k. W. zu 1,35% zu einer alkal. reagierenden Fl., leichter in h. W., bildet leicht übersättigte Lsgg. 5%ige KJ-Lsg. erzeugt in einer Quecksilberoxycyanidlsg. einen blaßroten, im Überschuß der KJ-Lsg. farblos l. Nd., eine ammoniakalische KJ-Lsg. eine gelbe Färbung, in der Hitze eine braunrote Fällung. Mit 10%ig. NH_4Cl-Lsg. gibt das Oxycyanid einen dicken, weißen Nd., der sich auf weiteren Zusatz von Chlorammoniumlsg. nicht völlig löst, mit 5%ig. Ammoniumoxalatlsg. einen weißen, im Überschuß der Oxalatlsg. l. Nd. Ammoniak ruft in der Oxycyanidlsg. eine gelblichweiße, in überschüssigem NH_3 nicht l. Trübung hervor, Tannin gibt mit viel Oxycyanid eine braungelbe Fällung, Zinnchlorürlsg. fällt sofort grauschwarzes Hg.

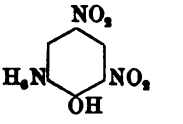
Die im Handel befindlichen Oxycyanide enthalten ausnahmslos nur wenig basisches Quecksilbercyanid. Da die in der Literatur angeführten Eigenschaften des Oxycyanids sich auf stark verunreinigte Präparate beziehen und, die Leitfähigkeitsmessung eine kaum merkliche Dissociation des reinen Oxycyanids ergeben hat, so ist die dem Oxycyanid nachgerühmte stark antiseptische Wrkg. zweifelhaft und bedarf dringend einer experimentellen Nachprüfung.

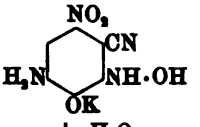
Der Oxydgehalt eines Oxycyanids kann sehr scharf u. schnell bestimmt werden, wenn man die wss. Lsg. in Ggw. von NaCl u. Methylorange mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert. 1 ccm $^1/_{10}$-n. HCl = 0,0108 g HgO, bezw. 0,0234 g Quecksilberoxycyanid. (Arch. der Pharm. **243**. 600—17. 28/11. 1905. Karlsruhe. Lab. der Hilda-Apotheke.) DÜSTERBEHN.

Otto Schmidt, *Einwirkung von Salpetersäure auf Azofarbstoffe*. Mit Bezug auf seine frühere Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3201; C. **1905**. II. 1332) weist Vf. nachträglich darauf hin, daß die Einw. von Salpetersäure auf *Azofarbstoffe* zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung bereits von MELDOLA und seinen Mitarbeitern (J. Chem. Soc. London **55**. 608; **65**. 841; Proceedings Chem. Soc. **10**. 118) untersucht worden ist; die B. von Diazoverbb. mußte sich aber bei der MELDOLAschen Versuchsanordnung der Beobachtung entziehen. Vf. macht ferner auf

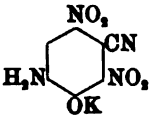
die von LAUTH (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **6**. 94) gefundene Rk. aufmerksam, wonach Azofarbstoffe durch saure Oxydationsmittel, besonders H_2SO_4 und PbO_2, in Chinone und Diazoverbb. gespalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4022 bis 4023. 9/12. [16/11.] 1905.) PRAGER.

W. Borsche und **A. Heyde**, *Über die Konstitution der aromatischen Purpursäuren. VIII. Pikraminsäure und Cyankalium.* (Vgl. C. **1905**. II. 1727.) Die Reaktion zwischen *2-Amino-4,6-dinitrophenol* (*Pikraminsäure*) (I.) und *Cyankalium* tritt merklich schwerer ein, als bei den früher untersuchten 2,4-Dinitrophenolen, und es entstehen zwei Reaktionsprodukten in ungefähr gleicher Menge, nämlich das *Kaliumpikraminpurpurat* (II.) und *2-Amino-4,6-dinitro-5-cyanphenolkalium* (III.). Der Eintritt der Aminogruppe in das Molekül des 2,4-Dinitrophenols beeinflußt also den Verlauf der Purpuratbildung in dem Sinne, daß die Bildung des Dinitronitrils, die sonst in ganz geringem Betrage erfolgt, in den Vordergrund tritt.

I. 

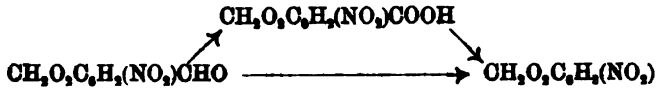
II. 

$+ H_2O$

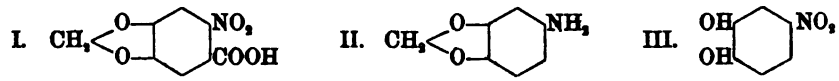
III. 

Kaliumpikraminpurpurat, *2-Amino-6-hydroxylamino-4-nitro-5-cyanphenolkalium*, $C_7H_5O_4N_4K + H_2O$, bildet ein dunkelrotes, fast schwarzes, grünglänzendes Kristallpulver; die zu Grunde liegende Pikraminpurpursäure ist unbeständig, das entsprechende NH_4-Salz, $C_7H_5O_4N_5$, bildet rote Flocken. — *2-Amino-4,6-dinitro-5-cyanphenolkalium*, $C_7H_3O_5N_4K$, bildet dunkelbraune Kristalle, die beim Erhitzen verpuffen und sich in W. dunkelrot lösen. — Durch Zerlegung des K-Salzes mit HCl erhält man das *2-Amino-4,6-dinitro-5-cyanphenol*, $C_7H_4O_5N_4$, rotgelbes Pulver aus CH_3OH, fast unl. in W., ll. in A., Ä., das beim Erhitzen verpufft, ohne zu schm. Durch Entamidieren liefert es das 2,4-Dinitro-3-cyanphenol, wodurch seine Konstitution erwiesen wird. Das *NH_4-Salz des 2-Amino-4,6-dinitro-5-cyanphenols*, $C_7H_6O_6N_5$, und die *Anilinverb.*, $C_{13}H_{11}O_5N_5$, bilden dunkelrote, in W. ll. Kristalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3938—42. 5/12. [29/11.] 1905. Göttingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

Efisio Mameli, *Stellung der Gruppen — NO_2 und —NH_2 in den Mononitro- und Aminoderivaten des Piperonylaldehyds und der Piperonylsäure.* Bei seinen Unterss. über Piperonalderivate (vergl. Vf. u. Mitarbeiter, Atti R. Accad dei Lincei Roma [5] **13**. I. 717; II. 315. 611; **14**. II. 170; Gaz. chim. ital. **34**. I. 358; II. 170. 409; C. **1904**. II. 214. 648. 982. 1567; **1905**. I. 519. 600; II. 895) hat Vf. bemerkt, daß eigentlich die Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppen in Piperonal-, bezw. in Piperonylsäurederivaten durchaus noch nicht als festliegend gelten kann. Nach einem Überblick über die bisher bekannten diesbezüglichen Piperonalderivate und über die für ihre Konstitution in Betracht kommenden Rkk. hat Vf. zunächst die Beziehungen zwischen *Nitropiperonal*, *Nitropiperonylsäure* und *Nitromethylenbrenzkatechin* aufzuklären gesucht. Vf. stellte durch Oxydation von Nitropiperonal die auf diese Weise bisher noch nicht gewonnene *Nitropiperonylsäure*, F. 172°, dar, die selbst bezw. in Form ihres Ca-Salzes durch Zers. in der Wärme in das Nitromethylenbrenzkatechin übergeführt wurde, das auch direkt aus dem Nitropiperonal durch Dest. der alkal. Lsg. im H_2O-Dampfstrom sich gewinnen ließ. Bei ihren nahen durch das folgende Schema:



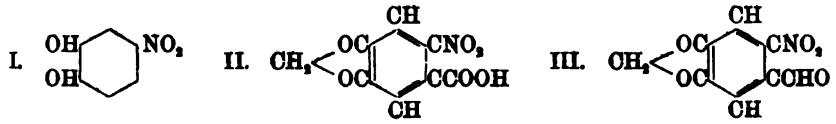
veranschaulichten Beziehungen müssen die drei untersuchten Verbb. die NO_2-Gruppe, die bei diesen Rkk. bestehen bleibt, auch in derselben Stellung bezüglich der anderen Substituenten enthalten. Vf. begnügt sich daher mit der Unters. der Nitropiperonylsäure, die die NO_2-Gruppe (Formel I.) in Stellung 6 enthalten mufs, da sie bei der Reduktion nach dem Verf. von HESSE (Ann. Chim. Phys. **199**. 341) das *6-Amino-3,4-methylenbrenzkatechin* (Formel II.) liefert, das identisch ist mit dem von RUPE und v. MAJEWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3403; C. **1901**. I. 103), sowie von VAN LING (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 46) beschriebenen Piperonylamidderivat, dem HESSEschen Produkt (vgl. folgendes Referat) und dem Reduktionsprodukt des Nitromethylenbrenzkatechins ist. In Bestätigung dieser Konstitutionsauffassung erhielt Vf. aus dem Nitropiperonal und der Nitropiperonylsäure das bereits verschiedentlich beschriebene *1-Nitro-3,4-brenzkatechin* (III.). — Aus den



im folgenden Ref. näher geschilderten Rkk. geht hervor, dafs bei der direkten Nitrierung von Piperonal u. Piperonylsäure die NO_2-Gruppe zunächst in die Stellung 6 zur CHO-, bezw. COOH-Gruppe in 1 und zum Dioxymethylen in 3,4 tritt und demnach symm. tetrasubstituierte Derivate bildet. — In einer Anmerkung weist Vf. auf die während der Drucklegung seiner Arbeit erschienene Abhandlung von P. HERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2853; C. **1905**. II. 1097) hin, der für das Nitropiperonal ebenfalls die vom Vf. erwiesene Konstitution annimmt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 424—32. 5/11.* [Juni] 1905. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

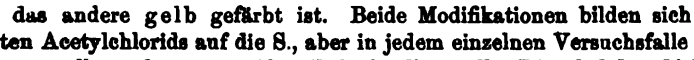
Efisio Mameli, *Reaktionen, um die Stellung der NO_2- und NH_2-Gruppen in den Mononitro- und Aminoderivaten des Piperonals und der Piperonylsäure zu bestimmen.* (Vgl. vorst. Ref.) a) Oxydation des Nitropiperonals. Dasselbe ergab, in dem 5—6-fachen seines Volumens W. suspendiert, mit 2%ig. $KMnO_4$ unter gelindem Erwärmen *Nitropiperonylsäure*, F. 171—172° unter Zers. — b) Zers. der Nitropiperonylsäure durch Wärme. Dieselbe geht unter Verharzung vor sich, dagegen ergab das Ca-Salz der S. $(C_8H_4O_6N)_2Ca$, aus dieser in ammoniakal. Lsg. durch $CaCl_2$ bereitet, gelbes Kristallpulver, l. in W., unl. in A., beim Erhitzen mit gleichen Teilen CaO auf 200—250° das *Nitromethylenbrenzkatechin*, $CH_2O_2C_6H_2NO_2$, das identisch mit dem bei der Nitrierung der Piperonylsäure erhaltenen Prod. ist. — c) Umwandlung des Nitropiperonals in Nitromethylenbrenzkatechin. Bei der Dest. der Lsg. des Nitropiperonals in überschüssiger NaOH im H_2O-Dampfstrom entstand das bereits von JOBST und HESSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1031) beschriebene *Nitromethylenbrenzkatechin*, $C_7H_5O_4N$, F. 152°. Das Nitropiperonal vermag also, analog wie die organischen SS. die Carboxylgruppe, mit starken Alkalien die Aldehydgruppe abzuspalten. — d) Reduktion der Nitropiperonylsäure und des Nitromethylenbrenzkatechins. Die in wenig W. suspendierte u. mit dem doppelten Vol. konz. HCl versetzte S. ergab mit überschüssiger Zinnfolie *Methylendioxyanthranilsäure* und nach Zers. der Mutterlaugen mit H_2S durch Ausäthern der alkal. gemachten Fl. weifse Kristalle des *1-Amino-3,4-methylenbrenzkatechins*, F. 44°, das auch nach VAN LING (l. c.) bereitet und durch das Chlorhydrat, $C_7H_7O_2N \cdot HCl$, F. 210° unter Zers., Sulfat, $(C_7H_7O_2N)_2H_2SO_4$, F. 250° unter Zers., u. durch das *Pikrat*, $C_7H_7O_2NC_6H_3N_3O_7$, aus 50%ig. A. gelbe Nadeln,

bei 188° sich dunkler färbend und bei 192—195° schm., identifiziert wurde. — e) Umwandlung der Nitropiperonylsäure und des Nitromethylenbrenzkatechins in 1-Nitro-3,4-brenzkatechin. Dieselbe geht beim 5-stünd. Erhitzen im Einschmelzrohr bei 170° unter Verkohlung u. Verharzung vor sich. Das dabei entstehende as. Nitrodiphenol (Formel I.), F. 162—169°, wurde noch durch sein *Bromderivat*, $C_6H_2Br(NO_2)^4(OH)_2^{1,3}$, nach COUSIN (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 503; C. **98**. I. 1023) identifiziert, so daſs für die *Nitropiperonylsäure* u. das *Nitro-*



piperonal die Formeln II. u. III. eine weitere Bestätigung finden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 510—18. 19/11.* [Juni] 1905. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Hans Stobbe, *Gelbe Monoarylfulgide (9. Abhandlung über Butadiënverbindungen)*. (Vergl. C. **1905**. II. 1724.) Durch Kondensation von *Benzaldehyd* und *Terakonsäureester* mittels Natriums in Alkohol erhält man die *α,α-Dimethyl-δ-phenylfulgensäure* (Formel I.), farblose Prismen (aus 80%iger Essigsäure), F. 213—214° (unter Zers.), ll. in Aceton, Chlf., schwerer in Ä. Diese Säure bildet zwei verschiedene Anhydride (*α,α-Dimethyl-δ-phenylfulgide*, Formel II.), von denen das eine



farblos, das andere gelb gefärbt ist. Beide Modifikationen bilden sich bei der Einw. kalten Acetylchlorids auf die S., aber in jedem einzelnen Versuchsfalle entsteht entweder nur gelbes oder nur weiſses Fulgid. Das *gelbe Dimethylphenylfulgid* kristallisiert in Rhomboedern mit Gegenrhomboedern, F. 115—116°, das *farblose Dimethylphenylfulgid* in Rhomboedern vom gleichen F., aber geringerer Löslichkeit in PAe. Jede der beiden Modifikationen vermag sich in die andere umzuwandeln: Im Sonnenlichte wird die gelbe blasser, die weiſse gelb; aus den Lsgg. der beiden belichteten Proben kristallisieren in jedem Falle beide Modifikationen gesondert aus. Aus einer übersättigten, gelben Lsg. der gelben Modifikation kristallisiert bei Impfung mit gelbem Kristall nur gelbes Fulgid, mit weiſsem Kristall hauptsächlich weiſses Fulgid aus; aus einer übersättigten, farblosen Lsg. der weiſsen Modifikation kristallisiert bei Impfung mit weiſsem Kristall nur weiſses, mit gelbem Kristall weiſses und gelbes Fulgid aus.

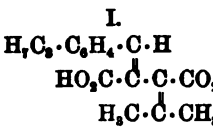
α,α-Dimethyl-δ-p-tolylfulgensäure, $C_{15}H_{16}O_4$, aus *p-Tolualdehyd* und Terakonsäureester erhältlich, bildet weiſse Kristalle, F. 224°, unl. in Chlf., Bzl., CS_2. Das zugehörige Anhydrid, *α,α-Dimethyl-δ-p-tolylfulgid*, $C_{15}H_{14}O_3$, bildet ungleich zugespitzte, hellgelbe Prismen, F. 107°.

Die drei Monoarylfulgide, Phenyldimethylfulgid, p-Tolyldimethylfulgid und Cumyldimethylfulgid (s. das folgende Ref.) bilden eine Skala zunehmender Farbstärke. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3893—97. 9/12. [11/11.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

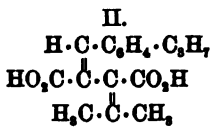
Hans Stobbe und **Karl Leuner**, *Zwei Dimethylcumylfulgensäuren und eine dritte Isomere. (10. Abhandlung über Butadiënverbindungen.)* (Vgl. das vorst. Ref.) Bei der Kondensation von *Cuminol* mit *Terakonsäureester* bilden sich, abweichend von vielen ähnlichen Kondensationsrkk., zwei verschiedene SS., welche durch die

verschiedene Löslichkeit ihrer Ba-Salze getrennt werden können. Aus dem schwerer l. Ba-Salz erhält man die bei 215° erweichende, bei 225° unter Zers. schm. *α,α-Dimethyl-δ-cumylfulgensäure* (l. in Ä., A., Chlf., wl. in Bzl., CS_2), aus dem leichter l. Ba-Salz die *Allo-α,α-dimethyl-δ-cumylfulgensäure*, welche aus verd. Essigsäure in sechseckigen Tafeln kristallisiert, bei 200° zu schm. beginnt und bei 208° sich zers. Beide SS. sind farblos; bei der Oxydation liefern beide Cuminol, Aceton u. Oxalsäure, bei der Reduktion mit Na-Amalgam entsteht aus beiden dieselbe *Dimethylcumylbutendicarbonsäure*, $C_{17}H_{22}O_4$ (schiefwinklige Blättchen aus CS_2, F. 140°), für welche die Lage der Doppelbindung noch nicht festgestellt ist. Beim Schm., sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid gehen beide Dimethylcumylfulgensäuren in Fulgide über, welche untereinander verschieden sind u. durch Alkalien in die ursprünglichen Fulgensäuren zurückverwandelt werden können. Die Isomerie der beiden Dimethylcumylfulgensäuren ist als eine sterische aufzufassen, im Sinne der beiden Formeln I. und II.

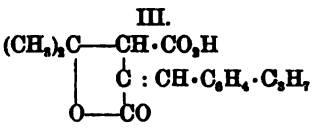
I.



II.



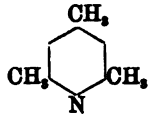
III.



Die Dimethylcumylfulgide sind beide gelb, aber von verschiedener Nuance. Das der Fulgensäure vom F. 225° entsprechende *α,α-Dimethyl-δ-cumylfulgid* hat die Farbe des monoklinen Schwefels und den F. 85°, es ist ll. in Bzl., Chlf., Ä. u. Lg.; durch Belichtung der benzolischen Lsg. wird es in das isomere Fulgid umgelagert. Das *Allo-α,α-dimethyl-δ-cumylfulgid* hat die Farbe des Stangenschwefels, schm. bei 112° und ist gegen Licht stabil; die Löslichkeit ist fast dieselbe wie diejenige des Isomeren.

Aufser den beiden Dimethylcumylfulgensäuren wurde von den Vff. unter den Reaktionsprodd. aus Cuminol und Terakonsäureester in einem einzigen Falle eine dritte S., $C_{17}H_{20}O_4$, aufgefunden. Sie schm. bei 197° ohne Zers., läfst sich durch sd. Acetylchlorid nicht anhydrisieren und liefert bei der Titration Werte, welche am besten mit der Auffassung der S. als *α-Cumyliden-δ,δ-dimethylparakonsäure* (Formel III.) im Einklang stehen. Bei gelinder Oxydation zerfällt die S. unter Abspaltung von Cuminol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3897—3903. 9/12. [11/11.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

Wilhelm Koenigs und **Alfons von Bentheim**, *Über die Kondensation des α,γ,α'-Trimethylpyridins mit Benzaldehyd.* Äquimolekulare Mengen *α,γ,α'-Trimethylpyridin* und Benzaldehyd geben das von DUBKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 79; C. **94**. I. 427) dargestellte Monobenzoylderivat, das durch HNO_2 zur *α-Carbonsäure des α',γ-Dimethylpyridins* (ALTAR, LIEBIGs Ann. **237**. 183) oxydiert wird und demnach die Benzoylgruppe an der α-Methylgruppe enthält. Mit 3 Mol. Benzaldehyd verbindet sich das Trimethylpyridin zu dem *symmetrischen Tribenzylidenkollidin*, welches bei der Oxydation in die von VOIGT (LIEBIGs Ann. **228**. 29) beschriebene *symmetrische Pyridintricarbonsäure* übergeht. Mit 2 Mol. Benzaldehyd gibt die Base ein Gemenge der Mono- und Tribenzylidenverb. — Durch 8-stdg. Erhitzen von 5 g *symmetrischem Trimethylpyridin*, welches durch Dest. von symmetrischem, kollidindicarbonsaurem Kalium mit NaOH gewonnen wurde, mit 4,4 g Benzaldehyd und 1 g frisch geschmolzenem $ZnCl_2$ auf 170—180° im Rohr, Dest. mit überhitztem Wasserdampf u. Überführung in das Chlorhydrat wurde das *Benzylidentrimethylpyridin*, $C_5H_2N(CH_3)_2$·



$CH:CH\cdot C_6H_5$, erhalten. — Pt-Salz, F. 245° unter Zers. (DUBKE, F. 230—232°). — Beim Erwärmen der Base mit der 15-fachen Menge HNO_3 auf dem Wasserbade u. starkem Einengen der Lsg. schieden sich die Nitrobenzoesäuren (hauptsächlich p-Derivat) kristallinisch ab. Das Filtrat der Nitrosäuren wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit NH_3 aufgenommen und nach Entfernung des überschüssigen NH_3 das blaugrüne, kristallinische *Cu-Salz* durch Cu-Acetat gefällt. Aus diesem wurde durch H_2S u. Eindampfen des CuS-Filtrats die *α,γ-Lutidin-α'-carbonsäure*, $C_5H_2N(CH_3)_2\cdot COOH$, erhalten; sie zeigte nach wiederholtem Umkristallisieren aus absol. A. den F. 157° (ALTAR, F. 153°). — 3 g symmetrisches Kollidin wurden mit 7,9 g Benzaldehyd 14 Stdn. auf 175—180° erhitzt; aus dem durch Dest. mit Wasserdampf von Kollidin, Benzaldehyd und Benzylidentrimethylpyridin befreiten Reaktionsprod. wurde durch Lösen in sd. Eg. das Acetat und aus diesem durch NH_3 das *α,γ,α'-Tribenzylidentrimethylpyridin*, $C_5H_2N(CH:CH\cdot C_6H_5)_3$, gewonnen. Seidenglänzende Nadeln aus Chlf. + Eg., F. 187—188°, sll. in Bzl., Chlf., CS_2, weniger in Ä. und Aceton, wl. in A., unl. in W. Die Lagg. fluorescieren dunkelblau. Durch geringe Mengen von SS., sowie durch das Licht wird es gelb gefärbt. — *Essigsaures Salz.* Gelbe, schwach bläulich fluorescierende Kristalle, welche leicht $C_2H_4O_2$ abgeben. — $C_{20}H_{23}N\cdot C_6H_8O_7N_3$. Dunkelgoldgelbe Nadeln aus Aceton, F. 235—236°; verliert bei 110° $^1/_2$ Mol. Kristallaceton u. wird hellgelb. — *Pt-Salz.* Gelbes, fast unl. Pulver. — Die anderen Salze dissociieren sehr leicht. — Bei 7-stdg. Erwärmen der Tribenzylidenverb. mit der 20-fachen Menge HNO_3 auf dem Wasserbade bildete sich hauptsächlich p-Nitrobenzoesäure u. die *symmetrische Pyridintricarbonsäure*, $C_5H_2N(COOH)_3$, welche als Pb-Salz isoliert u. als Äthylester, $C_5H_2N\cdot(COOC_2H_5)_3$ (VOIGT, l. c.), identifiziert wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3907—11. 9/12. [23/11.] 1905. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) SCHMIDT.

Wilhelm Koenigs und **Karl Bernhart**, *Über ein Tetrahydroaldehydkollidin.* Vor kurzem haben die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3042; C. **1905**. II. 1347) gezeigt, daſs bei der Reduktion des *β*-Äthyl-*γ*-methylpyridins mit A. u. Na neben einem Hexahydroderivat eine vierfach hydrierte Base sich bildet. Die gleiche Beobachtung machten sie jetzt bei der Reduktion des *α-Methyl-β-äthylpyridins* (*Aldehydkollidins*), indem sie neben Kopellidin u. Isokopellidin (DÜRKOPF, LIEBIGs Ann. **247**. 90; WOLFFENSTEIN und LEVY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2270; **29**. 1959; C. **95**. II. 724; **96**. II. 495; WOLFFENSTEIN u. MARKUSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2429; C. **1901**. II. 551) eine vierfach hydrierte Base nachwiesen. — 15 g Aldehydkollidin wurden mit 56 g Na und 550—600 ccm sd. absol. A. reduziert. Die als weinsaure Salze isolierten Basen wurden in die HBr-Salze übergeführt; das Salzgemisch hinterlieſs beim Ausziehen mit k. Aceton das *bromwasserstoffsaure Kopellidin*, welches aus Aceton in Nadeln vom F. 175° (LEVY u. WOLFFENSTEIN 169°) kristallisierte. Der Rückstand der Acetonlsg. wurde mit Br in Chlf.-Lsg. behandelt. Durch Verdunsten des Chlf. bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein Gemenge erhalten, dem durch k. Essigäther die Bromhydrate des Kopellidins und Isokopellidins (F. 108—114°) entzogen wurden. Das von k. Essigester ungelöste *Bromhydrat des Tetrahydroaldehydokollidindibromids* gab mit Na_2CO_3 das freie *Dibromid*, $C_8H_{15}Br_2N$. Schweres, schwach kampferartig riechendes Öl, ll. in Ä. und Bzl.; bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; ist in verd. H_2SO_4 oder HNO_3-Lsg. gegen angesäuerte, kalte Permanganatlsg. ziemlich beständig. — $C_8H_{15}NBr_2\cdot HBr$. Nädelchen aus Chlf. durch Essigäther gefällt, F. 187° unter Zers. — Das HBr-Salz gab mit verd. H_2SO_4 und $NaNO_2$ eine *Nitrosoverb.*, die sich aus leichtflüchtigem Lg. + Ä. in Kristallen vom F. 106—107° abschied, ll. in Ä. und Bzl., wl. in Lg. war. Sie gab bei der LIEBERMANNschen Nitrosaminprobe eine schwache Grünfärbung und spaltete beim Kochen mit HBr die NO-Gruppe unter B. des HBr-

Salzes ab. — Bei 8—9-stdg. Erhitzen einer Lg. des Dibromids in trockenem Bzl. auf 100° entstand das HBr-Salz. — Bei 2-tägigem Stehen des bromwasserstoffsauren Dibromids mit Zn-Staub und verd. H_2SO_4 und Überführung der durch NaOH abgeschiedenen Base in das HBr-Salz wurde das Tetrahydroaldehydokollidin, $C_9H_{15}N$, erhalten. Leichtflüssiges Öl von Pyridingeruch, Kp_{720}. 167—168°. — $C_9H_{15}N \cdot HBr$. Kristallinische M., F. 98—99°. — *Neutrales Oxalat.* Kristallpulver aus wenig A. durch Essigester gefällt, F. 153—155°. — *Bitartrat.* In W. und A. sll. — *Pikrat.* Gelbe Täfelchen, F. 138—141°. — *Au-Salz.* Lange Nadeln aus h., verd. HCl, F. 83°, ll. in A. u. Essigester. — *Pt-Salz.* Gelbe Kristalle aus verd. HCl; F. 190° unter Zers. — Das HBr-Salz gab mit Br u. Chlf. das HBr-Salz des Dibromids. — Beim Verdunsten der mit CS_2 versetzten äth. Lg. des Tetrahydrokollidins schied sich das Thiocarbamat vom F. 73—74° kristallinisch ab. — Durch 10 Min. langes Erwärmen der Tetrahydrobase mit Phenylsenföl auf dem Wasserbade und Fällen mit Lg. wurde ein Öl erhalten, das nach längerem Stehen zu Kristallen vom F. 80° erstarrte. — *Pyridin* u. *α-Pikolin* gaben bei der Reduktion neben Piperidin und α-Pipekolin (LADENBURG, LIEBIGs Ann. **247**. 51. 62) sehr geringe Mengen ungesättigter Basen, die sich in kristallisierte Br-Verbb. und gebromte Nitrosoderivate überführen ließen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3928—33. 9/12. [24/11.] 1905. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) SCHMIDT.

E. Noelting, *Zur Konstitutionsfrage des Fluoresceins.* Bei Abfassung seiner Mitteilung: „Zur Kenntnis der Rhodamine" (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3517; C. **1905**. II. 1632), hat Vf. übersehen, daß die Konstitution des *Fluoresceins* bereits von HELLER, sowie von RICHARD MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 312. 1576; **29**. 2623; C. **95**. I. 743; II. 400; **97**. I. 42) definitiv bewiesen worden ist. Die von BATTEGAY u. dem Vf. gefundenen Tatsachen bestätigen diese Konst. auf einem anderen Wege. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4023. 9/12. [27/11.] 1905. Mülhausen i. E. Chemieschule.) PRAGER.

A. Scholze, *Über α'-Methyl-α-pyrophtalon.* (*Berichtigung.*) Unter Bezugnahme auf die Publikation von EIBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3353; C. **1905**. II. 1494) erklärt der Vf., daß er jetzt für das *Na-Salz des α'-Methyl-α-pyrophtalons* ebenfalls die EIBNERsche Formulierung (s. nebenstehend) annimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4022. 9/12. [20/11.] 1905. Schwetz.) PRAGER.

Physiologische Chemie.

Oswald Richter, *Die Fortschritte der botanischen Mikrochemie seit Zimmermanns „Botanischer Mikrotechnik".* Ein Sammelreferat über die in den letzten 12 Jahren erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der botanischen Mikrochemie. (Z. f. wiss. Mikrosk. **22**. 194—261. 5/9. 1905. 369—411. 14/12. [4/6.] 1905. Prag.) ROTH-Breslau.

Ernst Dorn, *Eine Methode zur Messung des elektrischen Widerstandes an lebenden Bäumen.* Solche Messungen haben hauptsächlich physiologisches Interesse. Die Methode des Vfs. beruht darauf, durch den zu untersuchenden Teil des Baumes einen gemessenen Strom zu leiten u. unter Benutzung unpolarisierbarer Elektroden an zwei passend gelegenen Stellen die Potentialdifferenz zu messen. Die Elektroden gleichen den sonst zu physiologischen Zwecken verwendeten. Bezüglich

der Einzelheiten der Anordnung und der Fehlerquellen sei auf das Original verwiesen. Der Widerstand der Bäume hängt stark von der Temperatur ab, die von der Aufsentemperatur im allgemeinen verschieden sein wird. Wie es scheint, ist in den Bäumen fast ausnahmslos eine aufwärts gerichtete EMK. vorhanden. (Physikalische Ztschr. **6**. 835—38. 1/12. [1/11.] 1905. Halle a/S.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Meinertz, *Zur Kenntnis des Jecorins.* Das von DRECHSEL 1896 entdeckte Jecorin reduziert stark, vermutlich infolge eines Gehaltes an Glucose. Durch Umfällung der Substanz aus äth. Lsg. mittels A. kann keine Abspaltung der reduzierenden Substanz erzielt werden, vielmehr bleibt das Reduktionsvermögen annähernd konstant, ca. gleich 14%. Dagegen gelangt man durch Dialyse unter Zusatz ganz verd. HCl zu einem kohlehydratfreien Körper, der dem Lecithin äufserst ähnlich ist. In das Dialysat wandern die reduzierende Substanz, CaO, H_3PO_4, sowie N-haltige Verbb. Die beiden letzteren gehen vielleicht sekundär aus dem Lecithin hervor. Demnach liegt im Jecorin vermutlich ein Gemenge lockerer Verbb. des Lecithins mit anderen Substanzen vor. Damit im Einklang steht, dafs bei der Darst. nach derselben Methode vielfach voneinander abweichende Jecorine erhalten worden sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 376—82. 20/11. [27/10.] 1905. Berlin. Chem. Abteil. d. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Kutscher u. **Lohmann**, *Zur Kenntnis der Papayotinverdauung.* Die Meinungen sind geteilt, wie tief das pflanzliche Enzym Papayotin Proteïnstoffe spaltet. Die Vff. fanden, dafs die Abscheidung kristallinischer Spaltungsprodd. durch die Entstehung von viel Albumosen und Peptonen erschwert wird. Entfernt man letztere auf einem von STEUDEL u. KUTSCHER angegebenen Wege mit Tannin und einem Überschufs des letzteren durch Baryt, den Rest mit Bleioxyd, so erhält man aus 100 g 10 Monate lang mit 15 g Papayotin unter Chlf.-Zusatz verdautem Enzym nach bekannten Verff. Arginin, Lysin, Tyrosin und ein Gemenge von Leucin mit Aminovaleriansäure. Unter den Verdauungsprodd., die starke Tryptophanrk. zeigen, wurden Diamine nicht gefunden; letztere treten bekanntlich bei protrahierter Pepsinverdauung auf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 383—86. 20/11. [29/10.] 1905. Marburg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Alfred Schittenhelm, *Der Nukleïnstoffwechsel und seine Fermente bei Mensch und Tier.* In Fortsetzung früherer Verss. (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 152; C. **1905**. II. 499) zeigt Vf., dafs bei ganz derselben Versuchsanordnung dieselben Organe verschiedener Tiere bezüglich des Nukleïnstoffwechsels chemisch sich sehr abweichend verhalten können. So vermag die Milz vom Rind und Pferd aus Amino- und Oxypurinen quantitativ Harnsäure zu bilden, die Milz vom Mensch, Hund und Schwein ist dazu nicht im Stande. Geringere Unterschiede treten bei der Umwandlung von Amino- zu Oxypurinen zutage. — Im einzelnen ergab sich folgendes: I. Präformiert sind in der Schweinemilz Guanin, Adenin, dagegen Xanthin und Hypoxanthin höchstens in Spuren. Die Schweinemilz enthält eine Nuklease, die aus den Nukleïnen Purinbasen abspaltet; dagegen fehlt ihr ein uricolytisches Enzym, sowie die Fähigkeit, Harnsäure zu bilden. Bei der Autolyse treten Xanthin und Hypoxanthin auf; wird während derselben Luft durchgeleitet, so geht künstlich zugesetztes Guanin vermutlich in 6,8-Oxy-2-aminopurin über. Bei der Autodigestion mit Guaninzusatz ohne Luftdurchleitung erhält man neben Guanin Xanthin und auch Hypoxanthin. Zugefügtes Adenin geht sehr glatt in Hypoxanthin über. Demnach setzt bei Verss. mit Schweinemilzextrakt das Guanin der Desamidierung stärkeren Widerstand entgegen als das Adenin; diese Tatsache steht vielleicht in Zusammenhang mit der von R. VIRCHOW entdeckten Guaningicht der Schweine. —

II. Die *Schweinelunge* vermag Aminopurine zu desamidieren, aber nicht zu Harnsäure zu oxydieren. — III. Die *Schweineleber* wirkt Harnsäure zerstörend, vielleicht auch bildend. — IV. Die *Pferdemilz* wandelt, wie das entsprechende Organ vom Rind, Aminopurine über die Oxyverbb. in Harnsäure um. — V. *Menschliche Milz* besorgt die Verwandlung des Guanins in Xanthin, ohne weiter eine Oxydation zu Harnsäure zu bewirken. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 354—70. 20/11. [19/10.] 1905. Göttingen. Lab. d. med. Klinik.) NEUBERG.

Pharmazeutische Chemie.

F. H. Alcock, *Die Unbeständigkeit von Lösungen.* Vf. berichtet über einige einfache unschädliche Mittel, die der Apotheker anwenden kann, um offizinelle Präparate und Lagg., wie Myrrhen- und Akazienschleim, tanninhaltige Präparate, Lsg. von Rochellesalz, Eiweiß, KCN und Brechweinstein, vor Zers. zu bewahren. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 686. 18/11. [8/11.*] 1905. Wolverhampton.) LEIMB.

W. E. Dixon u. **G. S. Haynes**, *Die biochemische Normierung von Apothekerwaren.* Vf. hat die Brauchbarkeit biochemischer Untersuchungsmethoden für Tinctura Digitalis, T. Scillae und T. Strophanti festgestellt und zugleich gefunden, daß die minimale letale Dosis von offizineller T. Digitalis auf 100 g Frosch 12,5 g ist, während für Handelsware derselben Tinktur 35,0, 23,3 und 26,0 g gefunden wurde. Minimale, letale Dosis von offizineller T. Scillae ist ebenfalls 12,5, von Handelsware 16,6, 22,7, 26,3, 17,6 g, von offizineller T. Strophanti 1,47 g, von entsprechender Handelsware 2,27, 2,17, 14,28 g. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 754 bis 755. 2/12. [28/11.*] 1905. Cambridge. Pharmakolog. Lab.) LEIMBACH.

R. Reavley, *Feuchte Extrakte in Indien.* In einem Lande wie Indien, wo die mittlere Temperatur über 80° F. beträgt, u. das Thermometer oft über 100° F. steigt, halten sich die alkoh. Extrakte sehr gut, ja sie nehmen sogar an Alkaloidgehalt zu, weil sie Feuchtigkeit verlieren. Extrakt von Belladonna wurde in der Zeit vom 28. April bis 28. Juni um 0,02% stärker an Alkaloid, Extrakt von Nux vomica um 0,21%, von Opium um 1,25%, von Hyoscyamus um 0,01%. Sechs andere Proben von Nux vomica-Extrakten aus verschiedenen Teilen Indiens gleichzeitig untersucht, gewannen auf 5 Tle. Strychnin 0,05, 0,6, 0,1, 0,81, 0,25, 0,12 Teile. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 755. 2/12. 1905.) LEIMBACH.

W. Gößling, *Die Alkaloide der Phenanthrengruppe.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **20**. 701. 821; C. **1905**. II. 975. 1552.) Angaben über V., Zus., Ab- u. Aufbau der Opiumalkaloide Morphin, Codeïn, Thebain, sowie der künstlich dargestellten Derivate, Äther und Homologa Dionin, Heroin, Äthylmorphin, Peronin, Morphinkohlensäureester, Apomorphin, Morpholin und der Bromalkylate (Euporphin, Eukodin). Die physiologischen Eigenschaften des Morphins, welche neuerdings dem Phenanthrenkern zugeschrieben werden, sind von keinem Ersatzmittel erreicht. (Apoth.-Ztg. **20**. 969—71. 2/12. 1905. 983—84. 6/12. 1905.) BLOCH.

C. Hartwich, *Beitrag zur Kenntnis einiger technisch und pharmazeutisch verwendeter Gallen.* Vf. beschreibt einige, bisher nicht genauer untersuchte Gallen, nennt eine Anzahl anderer, die in seiner früher gegebenen Übersicht fehlen, aus der Literatur und bringt für einige andere, von ihm und anderen Autoren bereits beschriebenen Gallen Ergänzungen. Es sind dies Gallen von Juniperus, Quercus, Distylium, Jatropha, Excoecaria, Rhus, Terminalia, Eucalyptus, Calotropis, Rhodo-

dendron, Salvia, Glechoma und Cirsium. Zwei Tafeln bringen 13 erläuternde Abbildungen. (Arch. der Pharm. **243**. 584—600. 28/11. 1905. Zürich. Pharm. Abt. d. Eidg. Polytechnikums.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Frank Clowes und **J. B. Coleman**, *Bestimmung der Bestandteile von Dolomit.* Die Vff. haben gegenüber der Kritik von KNIGHT (Chem. News **92**. 108; C. **1905**. II. 1122) über ihre Methode zur Dolomitanalyse hervor, daſs die in ihrer Vorschrift enthaltenen Vorsichtsmaſsregeln bezüglich der Best. von SiO_2 (Eindampfen und Erhitzen auf 150°), $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (zweimalige Fällung) und MgO (Glühen vor der Fällung) nicht für technische, sondern nur für exakte, bezw. Übungsanalysen gelten. (Chem. News **92**. 259. 1/12. 1905.) BLOCH.

H. Rumpel, *Über die Prüfung des Hydrogenium peroxydatum medicinale.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs das medizinische H_2O_2 nicht selten einen zu hohen Säuregehalt zeige. So verbrauchten von 34 untersuchten Proben 4 mehr als 1 ccm n. KOH pro 100 ccm, während andererseits auch Präparate in den Handel kommen, die bei richtigem H_2O_2-Gehalt pro 100 ccm nur 0,2—0,4 ccm n. KOH binden. Chemisch reines 3%ig. H_2O_2 erforderte pro 100 ccm 1—1,2 ccm $^1/_{10}$-n. KOH. Ein für medizinische Zwecke bestimmtes H_2O_2 darf höchstens 1 ccm n. KOH pro 100 ccm verbrauchen. (Apoth.-Ztg. **20**. 984—85. 6/12. 1905. Breslau. Apotheke der Kgl. Univ.-Kliniken.) DÜSTERBEHN.

Arthur Staehler und **Wilhelm Scharfenberg**, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Wismuts und seiner Trennung von Kupfer, Kadmium, Quecksilber und Silber.* Die Unlöslichkeit des Wismutphosphats in verd. HNO_3 benutzte CHANCEL (C. r. d. l'Acad. des sciences **50**. 417; Jahresber. **1860**. 622) zur quantitativen Best. der H_3PO_4. SALKOWSKI (J. f. pr. Chem. [1] **104**. 172; Jahresber. **1868**. 231) zeigte, daſs die Unlöslichkeit des Wismutarseniats für die Abscheidung des Bi verwendet werden kann, und wies auf das Wismutphosphat als geeignete Bestimmungsform hin. In neuerer Zeit hat SENDHOFF (Dissert. Münster 1904) die Abscheidung des Bi durch wss. H_3PO_4 aus schwach HNO_3-saurer Lsg. bewerkstelligt und auf diesem Wege seine Trennung von zahlreichen Metallen ermöglicht. Die Methode versagt bei Ggw. von Chloriden und in HNO_3 von höherer D. als 1,02—1,03. — Die Vff. haben diese Methode verallgemeinert, indem sie in phosphorsaurer Lsg. arbeiten, in der das Bi-Phosphat unl. ist. Da andererseits eine groſse Anzahl anderer Metallphosphate in H_3PO_4 l. sind, so konnte auf diese Weise ihre Trennung vom Bi ausgeführt werden. Die phosphorsaure Lsg. erhielten die Vff., indem sie Di- oder Trinatriumphosphatlsg. statt einer wss. Lsg. von H_3PO_4 verwendeten; das Massenwirkungsgesetz läſst erwarten, daſs bei hinreichendem Überschuſs an Na-Phosphat in stark HCl- oder HNO_3-saurer Lsg. der Einfluſs der Cl- und Nitrationen so zurückgedrängt würde, daſs praktisch eine phosphorsaure Lsg. vorliegen würde. — 10—20 ccm einer Lsg. von Bi in konz. HNO_3 werden mit 300—400 ccm W. verd.; zu der sd. Lsg. wird tropfenweise die hinreichende Menge sd. 10%ig. Trinatriumphosphatlsg. unter Umrühren hinzugegeben. Sollte die Lsg. alkal. werden, so säuert man mit wenig HNO_3 an. Man kocht einige Zeit, läſst den Nd. absitzen, filtriert ihn nach einigen Minuten heiſs ab und wäscht ihn heiſs mit 1%ig. HNO_3, die eine Spur $NH_4 \cdot NO_3$ enthält. Nach dem Trocknen bei 120° glüht man den Nd. 5—10 Min. über einem groſsen Bunsenbrenner und wägt ihn als $BiPO_4$. — *Trennung von Bi und Cu.* Bi wird wie beschrieben gefällt; in dem

Filtrate wird das Cu durch H_2S abgeschieden. — *Trennung des Bi von Cd.* Die Abscheidung des Bi erfolgt wie oben. In dem Filtrate wurde bei Abwesenheit von HCl das Cd aus ammoniakal. Lsg. in Ggw. von KCN elektrolytisch gefällt. Bei Ggw. von HCl wird das Cd in dem Bi-Filtrate zunächst durch H_2S gefällt, das CdS in verd. HNO_3 gelöst und die Lsg. nach Zusatz von KOH und KCN elektrolysiert. — *Trennung von Bi und Hg.* Bi wird wie oben bestimmt. Zu dem Filtrate gibt man viel HCl und übersättigt mit NH_3. Einen etwa entstandenen Nd. löst man in HCl und fügt wieder NH_3 hinzu. Die Lsg. erhitzt man zum Sieden und leitet sofort H_2S ein. HgS fällt frei von S aus. — *Trennung von Bi u. Ag.* Bi wie oben. In dem Bi-Filtrate Ag als AgCl oder mit Rhodanammonium titrimetrisch. Die Trennung kann bei Abwesenheit von HCl erfolgen. — Die Trennung des Pb vom Bi hat bisher noch keine befriedigenden Resultate ergeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3862—69. 9/12. [15/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)
SCHMIDT.

H. Salkowski, *Über die quantitative Bestimmung und Trennung des Wismuts von den Schwermetallen als phosphorsaures Salz.* Vor einiger Zeit hat der Vf. gefunden, daſs die *Bestimmung des Bi als Phosphat* vor der von ihm früher beschriebenen als Arseniat (J. f. pr. Chem. [1] **104**. 172) den Vorzug hat, daſs man den Nd. ohne Gefahr einer Reduktion glühen und dann als $BiPO_4$ in Rechnung bringen kann. Auch für Trennungen lieſs sich die Methode verwenden. — Auf Veranlassung des Vfs. hat SENDHOFF (Dissert. Münster i. W. 1904) die näheren Bedingungen der Bi-Best. als Phosphat festgestellt und seine Trennung von Cu, Cd, Hg, Ag, Pb, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cr, Al ausgeführt. HCl und Chloride mit Ausnahme von $HgCl_2$ wirken infolge der Löslichkeit des Wismutphosphats in HCl schädlich. Andere NH_4-Salze sind ohne Einfluſs. Bei der Best. der in dem Filtrat des Bi-Phosphats enthaltenen Metalle ist die überschüssige H_3PO_4 hinderlich u. sind dann andere Methoden vorzuziehen. — Ferner wurden noch einige Trennungen (von Cu, Cd, Hg, Pb, Mn, Zn) durch Abscheidung des Bi als Arseniat ausgeführt. — Die fast völlige Unlöslichkeit des Bi-Phosphats in schwacher HNO_3 macht es auch sehr geeignet zum qualitativen Nachweis des Bi. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3943—44. 9/12. [27/11.] 1905. Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Leopold Ullrich, *Gehaltsbestimmung des essigsauren Natriums.* Folgende Methode der *Best. der Essigsäure* in Acetaten gab mit der Phosphorsäuremethode übereinstimmende Resultate und hat den Vorzug gröſserer Kürze: Man übergieſst 5 g Natriumacetat mit 50 ccm $^1/_1$-n. H_2SO_4, verjagt auf dem Wasserbade die Essigsäure (2—3-maliges Aufnehmen des Rückstandes mit W.), nimmt nochmals mit W. auf und titriert das gebildete Disulfat ($NaHSO_4$) mit Methylorange u. $^1/_1$-n. NaOH. Bei Anwesenheit anderer flüchtiger SS. (HCl, H_2CO_3 etc.) müssen diese gesondert bestimmt u. abgezogen werden. Das kristallisierte, in Druckereien etc. verwendete Salz ist aber zumeist frei von Verunreinigungen. (Chem.-Ztg. **29**. 1207. 22/11. 1905. Rumburg. Lab. von STOLLE & KOPKE.) BLOCH.

G. Weigel, *Beiträge zum Kapitel der Farbenreaktionen von Drogen mittels Mineralsäuren.* Vf. führt aus, daſs neben wertvollen, sicheren auch solche Farbenrkk. existieren, deren Ausfall in der Praxis mit Vorsicht aufzunehmen ist und durchaus nicht immer bei der Prüfung als ausschlaggebend gelten darf. Zur ersteren Gruppe gehört die karminrote Färbung der Kubeben durch konz. H_2SO_4, wenn die Probe an ganzen Früchten angestellt wird, zur zweiten gehören dagegen die Grünfärbung der Strophantussamen durch konz. H_2SO_4, die Gelbfärbung des PAe.-Extraktes des Perubalsams durch rohe HNO_3 und die Schwefelsäure- und

Salpetersäurerkk. des Lebertrans. (Pharm. Centr.-H. **46**. 921—26. 7/12. 1905. Hamburg.) DÜSTERBEHN.

L. Grimbert, *Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harn.* Vf. kritisiert zunächst die Methoden von GMELIN, JOLLES, HAMMARSTEN und SALKOWSKI, von denen er die erstere vollständig verwirft, u. schlägt sodann folgende Modifikation der Verff. von HAMMARSTEN u. SALKOWSKI vor. Man versetzt 10 ccm Harn (event. 100 bis 200 ccm und mehr) mit 5 ccm 10%ig. $BaCl_2$-Lsg., schüttelt kräftig durch u. centrifugiert, bezw. filtriert. Den aus Bariumsulfat, -phosphat u. -bilirubinat bestehenden Nd. verteilt man in 4 ccm 90%ig. A., der 5 Vol.-% HCl enthält, erhitzt 1 Minute im sd. Wasserbade, läßt absetzen u. prüft die überstehende Fl. Dieselbe ist entweder farblos (Abwesenheit von Gallenfarbstoffen), grünlichblau bis dunkelgrün (Ggw. von Gallenfarbstoffen) oder bräunlich gefärbt. Im letzteren Falle kann event. die im A. enthaltene HCl zur völligen Oxydation des Bariumbilirubinats unzureichend sein; in diesem Falle, aber auch nur dann, setzt man zwei Tropfen 10%ig. H_2O_2 hinzu und erhitzt von neuem im Wasserbade, worauf die grüne Färbung deutlich erkennbar wird. Bleibt auch jetzt noch die braune Färbung bestehen, so liegen Zersetzungsprodd. der Gallenfarbstoffe vor, die nur in altem Harn auftreten. — Handelt es sich um pathologische Fll., in denen $BaCl_2$ nur einen kaum merklichen Nd. erzeugt, so fördert man die Ausscheidung des Bariumbilirubinats durch den Zusatz einiger Tropfen 10%ig. Na_2SO_4-Lsg. (J. Pharm. Chim. [6] **22**. 487—92. 1/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Philip Wilfred Robertson, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Cinchonaalkaloide mittels ihrer Doppelthiocyanate.* Es ist bekannt, daß manche Alkaloide bei Ggw. eines Zink- oder Quecksilbersalzes Ndd. mit Ammoniumthiocyanat geben. Am empfindlichsten sind in dieser Hinsicht *Chinin* und die *Cinchonaalkaloide*. So gibt Chinin bei Ggw. von $ZnSO_4$ noch in 50000 Tln. W. eine deutliche Trübung mit Ammoniumthiocyanat. Die Ndd. sind ziemlich komplexe Doppelsalze. *Cinchoninammoniumzinkthiocyanat* hat die Zus. $4C_{19}H_{22}ON_2, 3Zn(CNS)_2, 2NH_4CNS, 4HCNS$. Diese Formel entspricht derjenigen des Herapathits oder Jodchininsulfats, $4C_{20}H_{24}O_2N_2, 3H_2SO_4, 2HJ, 4J_2, 3H_2O$. Trotz der Kompliziertheit dieser Doppelsalze bietet die Best. der durch die Alkaloide aus der Lsg. entfernten Thiocyanatmenge eine genaue und schnelle Methode zur Best. des Chinins in der Droge und zur Unters. der Cinchonarinde. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 242. 10/11. 1905.) POSNER.

Wilh. Vaubel, *Zur Kenntnis der Terpentinöle des Handels.* Vf. empfiehlt zur Feststellung des Gehalts an reinem Terpentinöl in Gemischen die Best. der Bromaufnahmefähigkeit. Man löst genau gewogene 1—2 g Terpentinöl in 100 ccm Eg., gibt 5 g KBr u. 20 ccm rauchende HCl zu u. dann so lange eine titrierte $KBrO_3$-Lsg., bis bleibende Bromrk. erscheint, an bleibender Gelbfärbung oder durch KJ-Stärkepapier erkenntlich. 100 g amerikanisches Terpentinöl binden 110—115 g Brom durch Substitution und eben so viel durch Addition. Die von WORSTELL gefundenen Jodzahlen stehen in guter Übereinstimmung mit den vom Vf. gegebenen Bromzahlen. In der anschließenden Debatte wird das Verf. als umständlich bezeichnet. Nach HERZFELD sind das Verhalten zu H_2SO_4 und rauchender H_2SO_4, nach HOLDE die D. zuverlässiger, als die Bromzahl. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 429—35. 30/11. [25/9.*] 1905. Darmstadt. Vortrag auf der 10. ordentl. Hauptvers. des Verbandes selbst. öff. Chemiker Deutschlands in Magdeburg.) WOY.

Technische Chemie.

F. Winteler, *Salpetersäuredarstellung zur Sprengstofffabrikation.* In der Erwiderung beachtet GUTTMANN (Chem.-Ztg. **29**. 1185; C. **1905**. II. 1839) nicht, daſs technische Schwefelsäure, wie sie zur Herst. von Mischsäure verwendet wird, As_2O_3, SeO_2, SO_2 und $FeSO_4$ zu enthalten pflegt, die durch konz. HNO_3 unter B. von N_2O_3, bezw. niederen Stickoxyden reduziert werden. Bringt man HNO_3 mit konz. H_2SO_4 zusammen, so tritt weiterhin eine Temperaturerhöhung ein, bei welcher ebenfalls N_2O_5 leicht zu N_2O_3 zers. wird. Die H_2SO_4, welche in den von GUTTMANN angegebenen Beispielen verwendet wurde, war durch Konzentration von Abfallsäure aus der Nitroglycerinfabrikation erhalten worden. Eine solche S. enthält naturgemäſs keine Stoffe mehr, die durch HNO_3 höher oxydiert werden können. GUTTMANN gibt weiter an, daſs in vielen Fabriken, die er kennt, täglich dutzendmale zur Gehaltsbest. das Aräometer u. die LUNGEschen Tabellen benutzt wurden. Damit erklären sich vielleicht die hohen Ausbeuten, welche GUTTMANN mit seinem Kondensationssystem erhalten will. Denn LUNGE hat selbst davor gewarnt, seine Tabellen zu technischen SS. zu benutzen, da man unzuverlässige Resultate erhalte. Bei dem von GUTTMANN gebrachten Beispiele der Ausbeute von Abfallsäure vermiſst Vf. eine Erklärung, wo groſse Mengen des eingeführten W. verblieben sind. Vf. nimmt an, daſs in den nach GUTTMANN arbeitenden Fabriken, wo keine verd. HNO_3 erhalten wird, das Disulfat aus den Retorten abgelassen wird, bevor das Hydratw. abdestilliert ist. Disulfat, welches aber bei dieser niederen Temperatur abgelassen wird, enthält noch Stickstoffverbb. (mehrere %) und infolgedessen kann die Ausbeute an HNO_3 nicht theoretisch sein. (Chem.-Ztg. **29**. 1241—42. 2/12. 1905.) WOY.

Wilh. Thörner, *Beobachtungen über die Zerstörungserscheinungen an aus Zementbeton hergestellten Baumaterialien.* Vf. behandelt eingehend Zerstörungserscheinungen, die sich an einem aus Stampfbeton hergestellten groſsen Sammelkanal durch Einw. schwefelsaurer Moor-, bezw. Grundwässer gezeigt hatten. Der gleiche Fall ist unabhängig hiervon schon von BÖMER (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 129; C. **1905**. II. 788) besprochen worden. Der Moorboden, in welchem der Kanal eingebaut worden war, enthält nach Vfs. Unterss. in 1,40—2,8 m Tiefe 8,5 bis 10,8% Schwefelkies, der mit Luft in Berührung gebracht sich auſserordentlich leicht zu Ferrosulfat und H_2SO_4 oxydiert. Verss., die Betonkanalwandung durch eine Tonumhüllung dauernd von den sauren Grundwässern zu isolieren, zeigten, daſs ein derartiger Schutz nicht sicher erreichbar ist. Ebenso erwiesen sich die verschiedensten Betonmischungen gleichwohl als nicht widerstandsfähig.

In einem anderen Falle zeigten die Betonplatten und -röhren viele braun angelaufene und in der Mitte mehr oder weniger emporgetriebene, häufig auch mit einem Riſs versehene u. selbst teilweise abgesprungene Stellen. An diesen Stellen zeigten sich kleine, dunkelbraune bis schwarze MM., meist nur von Linsengröſse, die teils als Steinkohlen, teils als Braunkohlen gekennzeichnet werden konnten. Der Beton war aus Zement, Pochkies und Rheinkies hergestellt. Letzterer stellte sich als der Träger der Verunreinigungen heraus. Ohne Frage gelangen die Kohlenteilchen aus den Feuerungen der Rheindampfer dadurch in den Kies, daſs die meist nicht vollständig verbrannte Asche aus dem Aschenfang der Kesselfeuerungen wie üblich, einfach über Bord geworfen wird. Zementbetonproben, zu denen bei der Herst. Braunkohle zugegeben wurde, zeigten schon in kurzer Zeit die gleichen Zersetzungserscheinungen, wie die obigen Muster. (Chem.-Ztg. **29**. 1243—48. 6/12. 1905. Osnabrück. Städt. Untersuchungsamt.) WOY.

S. Traubel, *Die Anwendung des Acetylens zum Schweifsen von Eisen und Stahl mittels Sauerstoff.* (Vgl. C. **1905**. II. 1469.) Vf. bespricht im einzelnen die Vorzüge des autogenen Schweifsverf. mit einem Gemenge von Acetylen und Sauerstoff nach dem *System Fouché*. Das Verf. hat den Vorteil, dafs das Acetylengas fast ohne jeglichen Druck, d. h. noch unter geringerem Wassersäulendruck zur Anwendung kommen kann, als bei jedem gewöhnlichen Acetylenapp. Die hohe Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zeigt sich besonders im Vergleich mit dem Sauerstoff-Wasserstoff-Schweifsverf. (J. f. Gasbel. **48**. 1069—70. 2/12. 1905. Vortr. vor d. Niedersächs. Ver. von Gas- u. Wasserfachm. Oldenburg.) HÖNIGSBERGER.

H. Trillich, *Die Bewegung gegen die Bleigefahr und die wichtigsten Ersatzmittel für Bleifarben.* Nach eingehender Besprechung der Farbstoffe, die als Ersatzmittel für Bleifarben in Betracht kommen können, kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs ein vollwertiger Ersatz der Bleifarben bisher nur bei Chromrot durch Teerfarblacke erreicht ist, dagegen die Bleifarben gerade für ihre wichtigsten Verwendungszwecke bisher noch unersetzt geblieben sind. Zur Zeit können weder für künstlerische noch für technische Zwecke die Bleifarben völlig ausgeschieden werden, und die Hygiene der Bleigefahr kann sich nur auf die Verhütung einer Bleiaufnahme in den Körper beschränken. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 419—21. 30/11. [26/9.*] 1905. München. Vortrag auf der 10. ordentl. Hauptversammlung des Verbandes selbst. öff. Chemiker Deutschlands in Magdeburg.) WOY.

C. E. Bichel, *Aluminium in Sprengstoffen.* Zusatz von Al bewirkt bei Ammoniumsalpeter-, weniger bei Nitroglycerinsprengstoffen starke Vergröfserung der Ausbauchung im Trauzlcylinder, steigert aber die praktische Wrkg. im Bohrloch kaum. Vf. zeigt an einem Beispiel, dafs Al die Explosionstemperatur von Ammoniumsprengstoffen und dadurch den Druck sehr erhöht; das Blei des Cylinders wird durch die höhere Temperatur in gröfserer Menge geschmolzen, während diese bei Erz, Gestein oder Kohle ohne Einfluſs ist; auch sinkt die dadurch bedingte, höhere Spannung sehr rasch durch Abkühlung an der Bohrlochwand. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1889—92. 1/12. [3/8.] 1905. Hamburg.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. **2c**. Nr. **166195** vom 17/2. 1904. [8/12. 1905].

Neumann Wender, Czernowitz (Bukowina), *Verfahren zur Lockerung von Teig für Backzwecke.* An Stelle der bisher zur Lockerung („Gehen") des Teiges verwendeten, durch Gärung oder aus Carbonaten im Teig erzeugten oder demselben unter Druck beigemischten Kohlensäure wird nunmehr *Sauerstoff*, welcher aus dem zerkleinerten Getreide, dessen Mahlprodd. oder den aus diesen hergestellten Teigen beigemischtem *Wasserstoffsuperoxyd* oder anderen *Peroxyden* durch die katalysierende Wrkg. der *Getreideenzyme* schon in der Kälte entwickelt wird, verwendet. Das neue Verf. soll den bisher bekannten gegenüber Vorteile bieten; u. a. wird der Zucker nicht durch Gärung zerstört und bleibt dem Brote erhalten, welches aufserdem infolge der bleichenden Wrkg. des Sauerstoffs weifser als jedes andere wird, was auch noch durch die Zerstörung der die dunkle Farbe des Brotes bedingenden *Enzyme* (*Oxydasen*) durch das Wasserstoffsuperoxyd unterstützt wird.

Kl. 4g. Nr. 166264 vom 9/4. 1905. [11/12. 1905].

J. Krüger, Dortmund, *Vorrichtung zum Aufheben der an Bunsenbrennern, namentlich Preſsgasbrennern, auftretenden Schallwellen.* Zum Aufheben der störenden Schallwellen wird der Brenner in irgend einer Weise mit einem *Resonator* verbunden, der eine wirksame Schalldämpfung zu bewirken im Stande ist; beispielsweise kann zwischen den Luftzuführungsöffnungen und der Mündung des Brenners ein seitliches Rohr an den Brenner angebracht sein, oder es kann ein das Mischrohr umgebender, mit dessen Innenraum durch Löcher in Verb. stehender Hohlcylinder als Resonator verwendet werden.

Kl. 4g. Nr. 166348 vom 18/5. 1904. [16/12. 1905].

Harry Darwin, Erdington (Engl.), *Mischvorrichtung für Bunsenbrenner.* Bei dieser Mischvorrichtung für Bunsenbrenner findet eine zweimalige Zuführung von Verbrennungsluft zum Gase statt, zu welchem Zweck zwei Mischkammern derart hintereinander angeordnet sind, daſs die erste Mischkammer, in der zunächst ein luftarmes Verbrennungsgemisch erzeugt wird, in eine Sammelkammer mündet, aus welcher das Gasluftgemisch unter Änderung seiner Strömungsrichtung in die zweite, mit Lufteinlässen versehene Mischkammer übertritt, um hier mit zusätzlicher Verbrennungsluft innig gemischt zu werden und nun erst den Brennern zuzuströmen. Diese gründliche Mischung des luftarmen Gemisches mit der zusätzlichen Luftmenge hat eine vollkommene Verbrennung und demgemäſs eine Steigerung der Leuchtkraft zur Folge.

Kl. 6a. Nr. 165990 vom 22/11. 1904. [1/12. 1905].

Jaromír Hornof, Holleschau (Mähren), *Verfahren und Vorrichtung zum Darren von Malz und Trocknen von Getreide od. dgl. im luftverdünnten Raum.* Beim Darren von Malz und Trocknen von Getreide im luftverdünnten Raum wird nun das Ableiten der aus den Darrtrommeln abgesaugten Luft durch einen zwischen dem äuſseren Mauerwerk u. dem die Darrtrommeln aufnehmenden Behälter liegenden Raum hindurch bewirkt, wodurch der die Darrtrommeln aufnehmende Raum mit einer Isolierschicht umgeben wird.

Kl. 6b. Nr. 165124 vom 21/6. 1903. [24/11. 1905].

Paul Scholz, Charlottenburg, *Verfahren zur Würzegewinnung im kontinuierlichen Betriebe unter Benutzung mehrerer übereinander angeordneter und miteinander verbundener, mit Preſs- und Transportvorrichtungen und zum Teil mit Sieben versehener cylinder- oder muldenförmiger Preſs- und Auswaschgefäſse.* Das neue Verf. wird in der Weise ausgeführt, daſs die im ersten Gefäſs zum gröſsten Teil von Würze befreiten Treber beim Herabfallen in das zweite Gefäſs durch heiſses W. bespritzt, im zweiten mit einer Stauwand versehenen Gefäſs mit Wasser gemischt, während der Vorwärtsbewegung tüchtig ausgewaschen, am Ende dieses Gefäſses mittels einer Schöpfschaufel hochgehoben, hierbei nochmals mit h. W. behandelt und schlieſslich in dem nächst unteren Gefäſs einer nochmaligen Auspressung mittels Prefsschnecken unterworfen werden. Bei Anordnung noch weiterer Gefäſse kann sich dieses Verf. wiederholen. In dem Bade des zweiten Gefäſses wird die in den Trebern noch enthaltene, fertige, sowie die bereits aus verkleisterter Stärke erhaltene Würze ausgewaschen und die noch vorhandene Stärke verkleistert. Die darauf folgende nochmalige Behandlung der Treber mit h. W. beim Auswerfen derselben aus dem Bade bewirkt, die noch unangegriffene Stärke der Treber aufzuschlieſsen und zu verkleistern. Durch Best. des Konzentrationsgrades der abgeführten Fl. des Bades u. Unters. des Inhaltes der Treber u. der Fl., welche beim Anspritzen derselben mit h. W. von ihnen abläuft, läſst sich die Menge des h. und

k. W., welches zur Zuführung erforderlich ist, regeln und somit der geringst notwendige Wasserverbrauch erzielen. Bisher wurde nach Abzug der Stammwürze auf die Treber einfach weitere Nachgüsse gemacht, wobei trotz Verschwendung einer grofsen Wassermenge, die dann zum Teil wieder verdampft werden mufste, keine gleichmäfsige und vollständige Gewinnung aller in derselben enthaltenen Würzeteile und viel weniger eine vollkommene Lsg. aller noch vorhandener, teils unaufgeschlossener Stärke erzielt wird.

Kl 10a. Nr. 165611 vom 1/6. 1904. [4/12. 1905].

Asmus Jabs, Moskau, *Verfahren, die Destillation feuchten Rohgutes, wie Torf, Holz, Kohle, durch Wärmeaustausch zwischen den gasförmigen Zu- und Abgängen des Destillationsofens und des diesem vorgeschalteten Trockenraumes wirtschaftlich zu gestalten.* Um den Wärmeaustausch möglichst rationell zu gestalten, wird die Luft, nachdem sie im Trockner dem zu destillierenden Gut das W. entzogen hat, von diesem durch Luftkühlung in einem Kondensator wieder getrennt und behufs Wiederersetzung der dabei abgegebenen Wärme um den Destillierraum herumgeleitet, dessen ausstrahlende Wärme sie dabei aufnimmt und demnächst an den Trockner abgibt, welchem sie in so fortgesetztem Kreislauf immer wieder zugeführt wird. Damit die von der Abluft des Trockners in dem Kondensator an die Kühlluft abgegebene Wärme wieder genutzt werden kann, wird die im Kondensator erwärmte Kühlluft ebenfalls zur Trocknung benutzt, und zwar nach Erfordern auch noch zur systematischen Kühlung der Destillationsprodd. nach Mafsgabe ihrer Temperatur neben der dabei benutzten Frischluft herangezogen, so dafs die dabei ferner aufgenommene Wärme durch Einleitung auch dieser erwärmten Luft in das Trockengut zur Trocknung des letzteren weiter verwertet wird. Der sich ergebende Überschufs von Trockenluft ist natürlich aus dem System abzuführen u. kann nach Erfordern durch Zuführung zur Feuerung der Destillationskammer als Verbrennungsluft in an sich bekannter Weise nutzbar gemacht werden. Die nach der Gewinnung der kondensierbaren Destillationsprodd. nicht anderweit verwerteten Destillationsgase können anstatt direkt in die Feuerung geleitet in bekannter Weise vorher erst mit dem h. Koks in Berührung gebracht werden, dessen Abwärme sie aufnehmen und bei der Verbrennung nutzbar machen. Bei dieser Arbeitsweise ist die Rückgewinnung der in den einzelnen Verfahrensstufen abgehenden Wärme und die Wiederausnutzung der letzteren durch die Wechselwrkg. der Vorgänge bei der Dest., Vortrocknung und Kondensation der Trocknerdünste, Kühlung der Destillationsprodd. und Erwärmung des Destillationsraumes bis auf geringe Strahlungsverluste fast vollständig, und wird dadurch die auf anderem Wege bisher nicht ermöglichte Wärmeersparnis erreicht, wie bezweckt. Durch diese systematische Wiederbenutzung der Wärme werden so viel gröfsere Luftmengen erwärmt, dafs deren Temperatur so viel niedriger gehalten werden kann, wie zur Vermeidung von Destillationsverlusten bei der Trocknung nötig ist. Überdies wird erreicht, dafs das Gut verhältnismäfsig hoch vorgetrocknet zur Vergasung gelangt und dadurch entsprechend besser zusammengesetzte Destillationsprodd. liefert.

Bibliographie.

Adam, G., Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage, dargestellt für die Industrie, unter besonderer Berücksichtigung der Textilveredelungsindustrie. Braunschweig 1905. gr. 8. III und 126 SS. Mark 3.

Berthelot, M., Traité pratique de Calorimétrie chimique. 2. édition, revue et augmentée. Paris 1905. 8. XIII et 318 pg. av figures. Mark 5.

Bottler, M., Klärung und Filtration alkoholartiger Flüssigkeiten. Wien 1905. 8. 240 SS. mit 25 Abbildungen. Mark 3.

Buek, O., Die Atomistik und FARADAYs Begriff der Materie. Marburg 1905. 8. 76 SS. Mark 1,50.

Bültemann, A., Über den Einfluſs des Anodenmaterials auf Anodenvorgänge. Dresden 1905. 8. 98 SS. Mark 2.

Escard, J., Les Fours électriques et leurs applications industrielles. Avec préface par H. MOISSAN. Paris 1905. gr. in-8. XIV et 536 pg. av. 1 planche coloriée et 221 figures. Mark 15.

Hagenbach, A., u. **Konen, H.**, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Nach photographischen Aufnahmen mit erläuterndem Text. Jena 1905. 4. 28 Tafeln mit Text (VII und 72 SS.). Mark 24.

Kockerscheidt, J. W., Über die Preisbewegung chemischer Produkte, unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses neuerer Erfindungen und technischer Fortschritte. Jena 1905. gr. 8. V und 126 SS. Mark 2,50.

Lauber, E., Praktisches Handbuch des Zeugdrucks. Supplementband. Leipzig 1905. gr. 8. 244 SS. mit Abbildungen u. Mustern. Halbfranzband. Mark 25.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände (4. und 7. Auflage) u. Supplementband, 1901—1905. 224, 260, 432 und 244 SS. mit Abbildungen und Mustern. Halbfranzband. Mark 95.

Russell, J. B., and **Bell, A. H.**, Notes on Volumetric Analysis. Enlarged edition. London 1905. 8. 102 pg. with figures. cloth. Mark 2,20.

Schaube, P., Einführung in die Chemie in schulgemäſser Behandlung. Teil II. Bromberg 1905. 4. 27 SS. Mark 1,50.

Teil I. 1904. 54 SS. Mark 1,50.

Schenk, R., Radioaktive Eigenschaften der Luft, des Bodens und des Wassers in und um Halle. Halle 1904. 8. 51 SS. mit 1 Tafel. Mark 1,50.

Scherer, R., Das Kaseïn, seine Darstellung und technische Verwendung. Wien 1905. 8. VIII und 192 SS. Mark 3.

Swarts, F., Traité élémentaire d'exercises pratiques de Chimie. 2. édition, revue et augmentée. Gand 1905. 8. VIII et 380 pg. Mark 4,50.

Taschenbuch des Patentwesens (Sammlung der den Geschäftskreis des Kaiserl. Patentamts berührenden Gesetze und ergänzender Anordnungen, nebst Liste der Patentanwälte). Amtliche Ausgabe. Berlin 1905. 185 SS. Gebunden. Mark 1.

Theis, F. C., Die Strangbleiche baumwollener Gewebe. Berlin 1904. gr. 8. VIII und 405 SS. mit 307 Abbildungen. Mark 20.

Desselben Verfassers: Die Breitbleiche baumwollener Gewebe. 1902. 254 SS. mit 122 Abbildungen. Mark 7,50.

Tschermak, G., Lehrbuch der Mineralogie. 6., neu bearbeitete Auflage. Wien 1905. gr. 8. m. 2 Farbendrucktafeln u. 944 Figuren. Mark 18.

Visser, A. W., Reactie-snelheid en scheikundig Evenwicht in homogene Systemen en de toepassing daarvan op Enzymwerkingen. Groningen 1904. gr. 8. 97 pg. Mark 5.

Wiborgh, J. G., Järnets Metallurgi. Föreläsningar, utgifna pa Jernkontorets bekostnad. Stockholm 1904. 8. 607 pg. m. 100 Tafeln. Mark 12.

Wilbrand, F., Leitfaden für den methodischen Unterricht in der Chemie. 8. Auflage. Hildesheim 1905. gr. 8. VIII u. 248 SS. mit 87 Figuren. Mark 3,60.

Schluſs der Redaktion: den 1. Januar 1906.

Haagn, E. 170.
Hartwich, C. 196.
Haynes, G. S. 196.
Heyde, A. 189.
Holdermann, K. 188.
Hornof, J. 202.
Jabs, A. 203.
Jaquerod, A. 181.
Kempf, R. 178. 179.
Kette, A. 169.
Klaus, A. 177.
Koenigs, W. 192. 193.
Koenigsberger, J. 171.
Krell, A. 181.
Krüger, J. 202.
Kutscher 195.
Le Cadet, G. 172.
Lenz, W. 169.
Leuner, K. 191.
Lohmann 195.
Malassez, J. 173.
Mameli, E. 189. 190.
Manuelli, A. 182.
Meinertz, J. 195.
Müller, E. 175. 177.
Müller, W. J. 171.
Noelting, E. 194.
Perrot, F. L. 181.
Pfeiffer, P. 180.
Pimmer, V. 180.
Prideaux, E. B. R. 175.
Reavley, R. 196.
Reinganum, M. 177.
Richter, O. 194.
Robertson, Ph. W. 199.
Rogerson, H. 183.
Rumpel, H. 197.
Salkowski, H. 198.
Scharfenberg, W. 197.
Scheel, K. 174.
Scheller, A. 175.
Schittenhelm, A. 195.
Schmidt, O. 188.
Schols, P. 202.
Scholze, A. 194.
Soller, M. 177.
Stähler, A. 180. 197.
Stobbe, H. 191.
Thörner, W. 200.
Thorpe, J. F. 183. 186
Traubel, S. 201.
Trillich, H. 201.
Ubbelohde, L. 171.
Ullrich, L. 198.
Vaubel, W. 199.
Voege, W. 173.
Wade, J. 182.
Warburg, O. 186.
Wegscheider, R. 173.
Wender, N. 201.
Weigel, G. 198.
Winteler, F. 200.
Wirthwein, H. 180.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: **4. Januar 1906.**

1a. W. 24122. **Kupfererze**, Verfahren zur Aufbereitung von —; Zus. z. Pat. 163868. Otto Witt, Freiberg i. S. 12/7. 1905.

5d. M. 26578. **Kalkendlauge**, Verfahren zur Beseitigung der — durch Behandlung mit Kalk und Verwendung der erhaltenen Massen zum Bergeversatz. Dr. H. Mehner, Berlin. 13/12. 1904.

8a. B. 38606. **Wollersatz**, Vorrichtung zur Behandlung von Jute mit Natronlauge zwecks Gewinnung eines —. Ferdinand Büsser, Südende, Kr. Teltow. 26/11. 1904.

8m. B. 40064. **Indigo**, Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24/5. 1905.

8n. C. 12800. **Baumwollfärbungen**, Verfahren zum Buntätzen von —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 4/6. 1904.

10b. S. 19221. **Kohlenklein**, Verfahren u. Vorrichtung zum Einbinden von — durch Teer. James John Shedlock, Little Bentley bei Colchester, Engl. 24/2. 1904.

12k. G. 18555. **Cyanverbindungen**, Verfahren zur Gewinnung von — aus dem im Gaswasser mit einem Eisenoxydulsalz erzeugten Niederschlag oder aus der Gasreinigungsmasse. Erben des verstorbenen Dr. H. Gutknecht, Wiesenthal, Bad. 27/1. 1906.

12o. C. 13010, C. 18311 u. C. 18572. **Aldehyden**, Verfahren zur Darstellung haltbarer Doppelverbindungen von — mit Reduktionsprodukten der schwefligen Säure. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. 14/9. 1904, 16/1. 1905 u. 17/8. 1905.

12o. St. 8888. **Superoxydsäuren**, Verfahren zur Darstellung von — aus Anhydriden zweibasischer Säuren. Frederik Stearns & Co., Detroit, Michigan, V. St. A. 18/4. 1904.

12q. 18675. **Nitrokörper**, Verfahren zur Darstellung von zur Überführung in p-Nitroderivate der α-Oxyanthrachinone geeigneten —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 19/8. 1904.

22a. C. 11771. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung beizenfärbender —. Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M. 23/5. 1903.

22g. G. 21419. **Farbfolien**, Verfahren zur Herstellung von —. Genthiner Cartonpapierfabrik, G. m. b. H., Berlin. 2/6. 1905.

23b. D. 14689. **Harz- und asphaltartige Körper**, Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen, Mineralölrückständen u. dgl. enthaltenen —. Dr. Bernard Diamand, Idaweiche, O.-S. 11/7. 1904.

23c. M. 28201. **Seife**, Verfahren zur Herstellung einer in Kohlenwasserstoffen, festen Ölen, Alkohol u. dgl. löslichen — aus sulfuriertem Rizinusöl. Carl Heinrich Meyer, Naunhof b. Leipzig. 15/9. 1905.

Klasse:

42l. U. 2523. **Thermometer**, aus einem massiven, nur mit Kapillardurchbohrung für die Quecksilber- o. dgl. Säule und mit eingegossenem reflektierenden Belag versehenen Glasstabe bestehendes —. Wilhelm Uebe, Zerbst, Anhalt. 12/7. 1904.

42l. W. 22302. **Schmiermittel**, Apparat zur Prüfung von —. Jakob Walther, Gleiwitz. 28/5. 1904.

8. Januar 1906.

8n. C. 11057. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zum Drucken mit —; Zus. z. Anm. C. 10755. Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh. 16/8. 1902.

12i. S. 19005. **Schwefelsäure**, Verfahren zur Darstellung von — nach dem Bleikammerprozeß. Società Anonima Ing. L. Vogel per La Fabbricazione di Concimi Chimici, Mailand. 14/1. 1904.

12p. C. 12891. **Guanyldiäthylbarbitursäure**, Verfahren zur Darstellung von —. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 15/7. 1904.

12p. F. 19683. **CC-Dialkylbarbitursäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/1. 1905.

12p. S. 20561. **1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dialkylamino-5-pyrazolone**, Verfahren zur Darstellung von —. Société Chimique des Usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, St. Fons b. Lyon 18/1. 1905.

21c. H. 34736. **Widerstandsmaterial**, bestehend aus zerkleinertem Kohlenstoff. Robert Hopfelt, Berlin. 18/2. 1905.

22h. W. 23829. **Pech**, Verfahren zur Herstellung von — aus Teer oder Teerölen durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Martin Wendriner, Zabrze, O.-S. 1/5. 1905.

36c. B. 34756. **Heizung**, Verfahren zur — mittels einer Chlorkalciumlösung; Zus. z. Pat. 164777. Société Casimir Bez et ses Fils, Léran, Frankr. 1/7. 1903.

47a. Sch. 23525. **Membran** für Vorrichtungen zum Sättigen von Flüssigkeiten und Gasen. Carl Schmidt, Berlin. 16/8. 1905.

48a. L. 21617. **Zink- oder zinkhaltige Niederschläge**, Verfahren zur Herstellung galvanischer — auf Drähten, Bändern, Blechen, Röhren u. anderen Metallgegenständen unter Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen. 9/10. 1905.

49f. F. 19373. **Aluminium**, Verfahren zum Löten von — und aluminiumreichen Legierungen. Leonhard Fries, Zürich. 5/10. 1904.

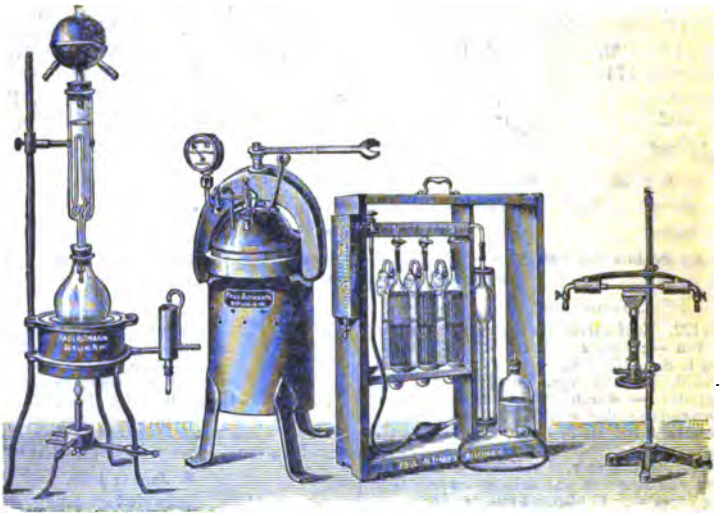
53d. F. 20223. **Kaffeeersatzmittel**, Verfahren zur Herstellung eines — aus Erbsen od. Gemischen von Erbsen mit anderen Hülsenfrüchten. Otto Friesel, Berlin. 19/5, 1905.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei.



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark.

Ing.-Chemiker u. Drogist,

gut eingef., sucht f. Alpenländer u. Süd-Oesterr. **Vertretung für Chem. Grossindustrie aller Düngergattung., Nähr- u. Arzneimittel u. Parfümartikel.**

Gefl. Anträge sub „W. F. 8629“ befördert **Rudolf Mosse, Wien I.,** Seilerstätte 2.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

BERLIN SW. 19, Leipzigerstr. 56.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande. **Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Fa

Nr. 4. S. 205—300.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 24. Januar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Hofrat Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Lüdecke (K.), Rückfluß- u. Dest.-Kühler 205.
Fischer (K. T.), Rotationsölpumpe 205.
Arbeit (E.), Universalprojektionsapp. 205.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Van Laar (J. J.), Gestalt der spinodalen Kurven u. der Faltenkurven 205.
Barger (G.) u. Ewins (A. J.), Anwendung der mkr. Molekulargewichtsbestimmungsmethoden auf Lösungsmittel v. hoh. Kp. 206.
Meyer (K.), Diffusion in Gallerten 206.
Hostelet (G.), Drei Teile eines Elektrolyseurs u. ihre gegenseit. Beziehungen 207.
Herrmann (K.) u. Greinacher (H.), Ursache des Voltaeffektes 207.
Kahlenberg (L.), Elektrolyt. Dissociation 207.
Baur (E.), Beziehung zwischen elektrolyt. Dissociation u. Dielektrizitätskonstante 208.
Nordmann (Ch.), Ionisation der Atmosphäre in Algier während d. total. Sonnenfinsternis 208
de Hemptinne (A.), Auf Ionisierungserscheinungen bezügl. Terminologie 208.
Kaufmann (W.), Konstitut. d. Elektrons 209.
Brillouin (M.), Trägheit d. Elektronen 209.
Hobbs (G. M.), Beziehung zwisch. Potentialdifferenz u. Funkenlänge 209.
Eder (J. M.), Natur d. latent. Lichtbildes 210.
Pellat (H.), Wrkg. eines magnet. Feldes auf Goldsteinsche Strahlen 211.
Kelvin, Lord, Eigenschaften eines Atoms, welches ein Elektrion m. ungeheurer radioaktiver Energie enthält 211.
Salet (P.), Spektroskop. Beobachtungen während d. totalen Sonnenfinsternis 212.
Ostwald (W.), Malerei 212.
Drucker (K.), Abhängigkeit der Gefrierdepression von der Schmelzwärme 212.
Hess (A.), Volumenänderung beim Schmelzen in Diagrammen 212.
Kôssa (J.), Entsteh. v. Nitrogentrioxyd. Rk. auf A. 213.

Anorganische Chemie.

Müller (E.) u. Nowakowski (R.), Kathod. Verhalten v. Schwefel, Selen u. Tellur 213.
Tutton (A. E. H.), Topische Achsen u. top. Parameter der Alkalisulfate u. -selenate 214.

Müller (E.) und Spitzer (F.), Elektrolyt. Oxydation d. Ammoniaks 214.
Briggs (L. J.), Adsorption v. Wasserdampf u. Salzen in wss. Lsgg. durch Quarz 215.
Bruni (G.) u. Padoa (M.), Bedingungen der Fällung u. Lsg. v. Metallsulfiden 215.
Tutton (A. E. H.), Schwefel- u. selensaures Ammoniummagnesium u. -zink 216.
Fortini (V.), Analogiebeziehungen zwischen Thallium u. Aluminium 216.
Schreinemakers (F. A. H.) u. Cocheret (D. H.), Gleichgewichte in d. System: Ammonium-, Lithiumsulfat u. W. 217.
Lebeau (P.), Zers. eines Gemisches v. Alkali- u. Erdalkalicarbonat unter d. Einfluss von Hitze u. Vakuum 217.
Crookes (W.), Phosphoreszenzspektra, die die Existenz neuer Elemente anzeigen 217.
Colson (A.), Grenzzustände gel. Cr-Salze 217.
Divers (E.) u. Dunstan, Rosten d. Eisens 218.
Bellucci (I.) u. Venditori (D.), Salze von Roussin 218.
Schlundt (H.) und Moore (R. B.), Chem. Trennung der radioaktiven Bestandteile in Thoriumverbb. 218.
Brown (J.), Einw. v. HCl auf $KMnO_4$ in Ggw. anorgan. Salze 219.
Honda (K.) u. Shimizu (S.), Magnetisierung u. magn. Veränderung der Länge in ferromagnet. Metallen u. Legierungen 220.
Schmidt (H. W.), Zerfall v. Radium A, B und C 220.
Bellucci (I.) u. Parravano (N.), Konstitution einiger Plumbate 220.
Gehrke (E.) u. v. Baeyer (O.), Trabanten der Quecksilberlinien 220.
Ambronn (H.), Pleochroit. Silberkristalle u. die Färbung mit Metallen 220.
Vandevelde (A. J. J.) u. Wasteels (C. E.), Metallische Substitution 221.
Bellucci (I.) und Parravano (N.), Neue Reihe isomorpher Salze 222.
Charpy (G.), Gleichgewichtsdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen 222.

Organische Chemie.

Joist (M.) u. Löb (W.), Pyrogene Rkk. u. Synthesen mittels des elektr. Stromes. Verhalten d. Perchloräthylens, Acetylchlorids, der Trichloressigsäure u. d. Bromoforms 223.
Biehringer (J.), Cetylphosphorsäure 223.
Mathews (J. H.), Beziehung zwisch. elektr. Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante und chem. Aktivität von einigen Fll 223.
Norris (J. F.), Einw. v. Brom auf Trimethylamin 225.
Biddle (H. C.), Umwandlung v. Formhydroxamsäure in Knallsäure 225.
Francis (F. E.), Einw. v. Stickstoffsulfid auf organ. Substanzen 226.
Durrant (R. G.), Grüne Kobaltverbb., dargest. durch Einw. oxydierend. Agenzien 226.
Bowack (D. A.) u. Lapworth (A.), Hydrizinohaloide aus der Oxalsäure 226.
Bülow (C.), Kondensationsprod. d. Oxalsäuredihydrazids 226.
Grossmann (H.) u. Pötter (H.), Einfluss der Konzentration u. der Temp. auf die spez. Drehung stark opt.-aktiver Verbb. 227.
Wolff (J.), Mineralverbb., die die Rolle der Malzdiastase spielen können 229.
Marsh (J. E.) u. de Jersey Fleming-Struthers (R.), Kondensation v. Ketonen mit Quecksilbercyanid 229.
Perkin jun. (W. H.) u. Simonsen (J. L.), Synthet. B. v. Dicyklobutanderivv. 229.
Brand (K.), Partielle Reduktion arom. Dinitro- u. Polynitroverbb. auf elektrochem. Wege 230.
Wedekind (E.) und Fröhlich (E.), Aktivierung der Isobutylbenzylphenylmethylammoniumbase 231.
Jones (H. O.), Stereoisomerie substituierter Ammoniumverbb. 232.
Barbier (Ph.) u. Sisley (P.), Darstellungsweise des p-Diaminodiphenylamins 232.
Reynolds (J. E.), Bromierung des Silicophenylimids u. -amids u. B. einer Verb. mit der Gruppe $(SiN)''$ 232.
Cobet (E.), Löslichkeit d. Pikrinsäure 233.
Reverdin (F.) u. Philipp (K.), Nitrohalogenderivv. des Anisols 233.
Philipp (J. Ch.) u. Smith (S. H.), Gefrierpunkte binärer Mischungen organ. Substanzen: Verhalten der dihydrisch. Phenole gegen p-Toluidin, α-Naphtylamin u. Pikrinsäure 233.
Davis (O. Ch. M.), Einw. v. Stickstoffsulfid auf organ. Substanzen 233.
Minunni (G.) u. Ciusa (R.), Oxydation der arom. Aldoxime mit Amylnitrit 233.
Anselmino (O.), Isomere Schiffsche Basen 234.
Simonis (H.), Marben (E.) u. Mermod (E.), Einw. von Grignardschem Reagens auf o-, bezw. γ-Aldehydosäuren 236.
Erlenmeyer jr. (E.), Zimtsäure a. Storax 236.
Perkin jun. (W. H.), Synthese des tertiären Menthols u. des inaktiven Menthens 237.
Umney (J. C.) u. Bennett (C. T.), Öl von falschem Sadebaum 237.
Harries (C.), Beziehungen zwisch. den KW-stoffen aus Kautschuk u. Guttapercha 238.
Meyer (R.) u. Pfotenhauer (H.), Wechselseitig. Austausch arom. Komplexe 239.
Meyer (R.) u. Hartmann (E.), 1,3,6-Trioxynaphtalin 240.
Pickard (R. H.) u. Neville (A.), d-Δ^2 (oder 3)-Dihydro-1-naphtoesäure 241.
Voswinckel (H.), Naphtacenreihe 241.
Obermayer (F.) u. Pick (E. P.), Veränderung. d. Brechungsvermögens v. Glucosiden u. Eiweißkörpern durch Fermente, Säuren und Bakterien 242.
Rosenthaler (L.), Geschichte d. Saponine 243.
Piettre u. Vila, Kristallis. Hämatin 243.
Ruhemann (S.) u. Merriman (R. W.), Tetrazolin 243.
Palazzo (F. C.) u. Onorato (P.), Dimethyldiacetylpyron u. Konstitution der synthet. γ-Pyronverbb. 244.
Palazzo (F. C.), Einw v. Brom auf Dimethylpyrondicarbonsäureester 244.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 4. 24. Januar.

Apparate.

K. Lüdecke, *Rückfluß- und Destillationskühler mit Kugelinnenkühlung.* Der beschriebene und im Original abgebildete *Kühler* ist durch die Kühlanordnung — Wasser innen, Luft außen — trotz seiner Kürze (Mantel etwa 20 cm lang) von hervorragender Wirkung. Das Wasser fließt in einer Kugelröhre, die mehrmals fast den Mantel berührt, von unten nach oben. Ein besonderer Vorzug ist, daß beim Kochen unter Rückfluß, selbst auf dem Wasserbad, sich kein Wasser auf der Oberfläche kondensiert, und der Stopfen völlig trocken bleibt. — Zu beziehen von WAGNER & MUNZ, München. (Chem.-Ztg. 29. 1282. 13/12. 1905.) BLOCH.

Karl T. Fischer, *Eine neue Rotationsölpumpe für große Fördermenge und hohes Vakuum der Siemens-Schuckert-Werke.* Auf die Pumpe, die der gut eingeführten Gerykölpumpe an Leistung gleichkommt, aber viel leichter und billiger ist und ökonomischer arbeitet, sei kurz hingewiesen. Bei beiden Modellen ist der schädliche Raum mit Öl ausgefüllt; man kann also bis zu einem dem Dampfdrucke des Öles gleichen Druck auspumpen. Man gelangt bei der neuen Pumpe zu noch tieferen Drucken, wenn man zwei Pumpen kuppelt, indem man eine „Vorpumpe" den Dampfraum der „Hochvakuumpumpe" leerpumpen läßt. Bei 400 Touren pro Minute erreicht man über fl. Luft 1 mm Dampfdruck und eine konstante Temperatur von ca. —227°. Der kleinste an einem Röntgenrohr erreichte Druck war 0,00015 bis 0,00020 mm; mit der Vorpumpe allein gelangt man mit einem 300 ccm fassenden Vakuumrohr in 17 Minuten auf 0,015 mm. Bei frischem Öl dauert es naturgemäß länger. Die Pumpe eignet sich wegen ihrer Leichtigkeit und ihres geräuschlosen und schnellen Arbeitens vor allem für Vorlesungsräume. (Physikalische Ztschr. 6. 868—71. 1/12. [6/11.] 1905. München. Phys. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

R. Arbeit, *Der Leitzsche Universalprojektionsapparat.* Der Vorzug des hier kurz beschriebenen und abgebildeten Apparats für episkopische Projektion aus der optischen Werkstätte E. LEITZ-Wetzlar liegt in der Beleuchtung des zu projizierenden Gegenstandes mit direktem, unreflektiertem Licht. Der Schwerpunkt der Verbesserung liegt in einer leicht und sicher funktionierenden Einrichtung, mit der die Lichtquelle aus der optischen Achse des App. heraus horizontal in seitlicher Richtung und vertikal gedreht werden kann. Die erste Bewegung ermöglicht direkte Beleuchtung seitlich befindlicher Gegenstände, während bei der zweiten undurchsichtige, auf einem horizontalen Tisch liegende Körper direktes Licht erhalten. (Z. f. wiss. Mikrosk. 22. 362—68. 14/12. [11/10.] 1905. Wetzlar.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Van Laar, *Über die Gestalt der spinodalen Kurven und der Faltenkurven.* Ausgehend von der Zustandsgleichung VAN DER WAALS, in der b unabhängig von

v und T angenommen wird, hat Vf. für die spinodalen Kurven von Gemischen normaler Substanzen bei verschiedenen Temperaturen auf mathematischem Wege die Gleichung abgeleitet: $RT = \frac{2}{v^3}[x(1-x)\Theta^2 + a(v-b)^2]$ und für die Faltenkurve als v,x-Projektion:

$$x(1-x)\Theta^2[(1-2x)v - 3x(1-x)\beta] + \sqrt{a}(v-b)^2[3x(1-x)\Theta(\Theta-\beta\sqrt{a}) + a(v-b)(v-3b)] = 0.$$

wobei $\Theta = \pi + \alpha(v-b)$, $\pi = b_1\sqrt{a_2} - b_2\sqrt{a_1}$, $\alpha = \sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}$ und $\beta = b_2 - b_1$.

Die Gleichungen stimmen aber nur im sog. symmetrischen Fall überein, wo man nicht nur $b_{12} = {}^1/_2(b_1 + b_2)$, sondern auch $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ annimmt. Vf. rechnet sie noch um für den Fall, daſs $\beta = 0$, d. h. $b_1 = b_2 = b$, und betrachtet sie einmal unter der Annahme, daſs $\frac{\sqrt{a_1}}{\alpha} = \Phi = 1$ ist, dann daſs $\Phi = 2$ ist.

Daran schlieſst Vf. eine Unters. über die *molekulare Erhöhung der niedersten kritischen Temperatur eines binären Gemisches normaler Komponenten* und kommt zu dem Resultat, daſs die Ansicht VAN'T HOFFs, diese Erhöhung sei eine Konstante, $\Delta = \frac{1}{T_1}\left(\frac{dTx}{dx}\right)_0 = 3$, unrichtig ist u. nur zufällig für die bis jetzt untersuchten Substanzen angenähert zutrifft, weil bei diesen das Verhältnis der kritischen Temperaturen der Komponenten nahe bei 2,3 liegt, die kritischen Drucke aber wenig verschieden sind. Vielmehr gilt die Gleichung:

$$\frac{1}{T_1}\left(\frac{dTx}{dx}\right)_0 = \Delta = \Theta\sqrt{\frac{1}{\pi}}\left\{\Theta\sqrt{\frac{1}{\pi}}\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\right)^2 - 1\right\},$$

worin $\frac{T_2}{T_1} = \Theta$, und $\frac{p_2}{p_1} = \pi$ ist, geht aber über in $\Delta = \Theta(\Theta-1)$ für den häufigen Fall, daſs die kritischen Drucke der Komponenten sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **10**. 373—413.)

LEIMBACH.

George Barger und **Arthur James Ewins**, *Anwendung der mikroskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden auf Lösungsmittel von hohem Siedepunkt.* Die Methode, nach der die Dampfdrucke zweier Lagg. gemessen werden, indem man mikroskopisch die Dickenänderung mißt, welche Tropfen dieser Lagg. in Kapillarröhren erleiden, ist für den Gebrauch bei Laboratoriumstemperatur ausgearbeitet worden (J. Chem. Soc. London **85**. 286; C. **1904**. I. 1051). Die Vff. beschreiben jetzt die Anwendung dieser Methode für konstante Temperaturen bis zu 95°. Die Kapillaren befinden sich an einem mikroskopischen Schlitten, der in einer 25 mm weiten Glasröhre befestigt ist, durch die ein Strom von h. W. führt. Mit flüchtigen Lösungsmitteln, wie A. und Bzl., kann man Differenzen von 1% in der molekularen Konzentration zweier Lagg. bei einer Temperatur von 80° in 5—10 Min. konstatieren. Bei Anilin, dem höchstsiedenden, anwendbaren Lösungsmittel, braucht man bei 95° eine Stunde. Das Lösungsmittel braucht nicht rein zu sein. Eine komplette Best. dauert $1^1/_2$ Stdn., die Bestätigung einer wahrscheinlichen Formel bedeutend kürzer. Der Fehler beträgt durchschnittlich 3%. Die besten wenigflüchtigen Lösungsmittel sind Eg., Pyridin und Anilin. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 250—51. 24/11. 1905.)

POSNER.

Kurt Meyer, *Über die Diffusion in Gallerten.* In Übereinstimmung mit früheren Autoren, namentlich mit VOIGTLÄNDER, stellt Vf. an Gelatine- und Eieralbumincylindern fest, daſs der Diffusionsweg mit steigender Konzentration der Gallerte abnimmt, und daſs die Verkürzung 30—50% betragen kann. Die Frage, ob trotz

des ungleichen Diffusionsweges die Diffusionsmenge, d. h. das Quantum der hineindiffundierten Substanz konstant bleibt, ist noch unentschieden. Sollten im Protoplasma ähnliche Verhältnisse bestehen, so kann im allgemeinen die Reaktionsverzögerung durch den Diffusionsvorgang nur gering sein, dagegen in Betracht kommend bei wasserärmeren Medien, wie solche im Knorpel, elastischen Bindegewebe, in wasserarmen Membranen, wie Lipoidschichten oder Schalenhaut der Eier, vorliegen. Physiologisch bedeutsamer dürfte die selektive Absorption bestimmter Stoffe durch die zur Osmose dienenden Membranen sein.

Durch vergleichende Verss. mit NaCl, NaBr, NaJ und Na_2SO_4, sowie gravimetrische Bestimmung der Halogene oder der H_2SO_4 erbringt Vf. neue Beweise für die spezifische Absorption anorganischer Verbb. Es ergab sich eine ganz auffallende Bevorzugung in der Diffusionsfähigkeit des NaCl gegenüber den anderen Salzen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 393—410. November 1905. Straßburg i/E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

G. Hostelet, *Beitrag zum experimentellen Studium der drei Teile eines Elektrolyseurs und ihrer gegenseitigen Beziehungen.* Die Erscheinungen, die gleichzeitig in einer stromdurchflossenen Elektrolysierzelle stattfinden, zerfallen in drei Teile, nämlich Umwandlungen an den beiden Elektroden und Transport von Materie von einer Elektrode zur andern. Diese können einzeln untersucht werden; die Methode, die im Prinzip nicht neu ist, muß im Original nachgelesen werden. Zunächst bestimmte Vf. nach der GLASERschen Methode die Zersetzungsspannung von KOH-Lsg. und erhielt 1,70 Volt. In K_2CO_3-Lsg. tritt eine Erniedrigung ein, da offenbar die CO_3''-Ionen eher entladen werden. Dies geht auch aus den entsprechenden Wärmetönungen hervor. Die gesamte von außen angelegte Spannung verteilt sich zwischen die einzelnen Teile des Systems derart, daß bei jeder Veränderung die gesamte Widerstandskapazität ein Minimum wird. Dieser Satz, der als eine Verallgemeinerung des HAMILTONschen Prinzips anzusehen ist, wird an Ketten der Form Pt | 0,1-n. KCl | Hg_2Cl_2 | Hg geprüft. Die Strom-Spannungskurven werden graphisch und tabellarisch wiedergegeben. Die auftretenden Zersetzungspunkte entsprechen der W.- und Hypochloritbildung. Es scheint auch bei hohen Spannungen eine kathodische Abscheidung von $K^{\cdot}$-Ionen am Hg einzutreten, die periodische Zuckungen der Hg-M. veranlaßt. In diesem Falle wirkt die Kathode nicht völlig reversibel. Weitere Unterss. werden in Aussicht gestellt. (Z. f. Elektroch. **11**. 889—904. 8/12. [2/9.] 1905. Lüttich. Inst. de Chimie générale.) SACKUR.

Karl Herrmann und **H. Greinacher**, *Über die Ursache des Voltaeffektes.* Ergänzung zu GREINACHER (Ann. der Physik [4] **16**. 708; C. **1905**. I. 1355). Schließt man ein Element aus zwei Metallen + ionisierter Luft mit P_2O_5 in ein Rohr ein, so hört der Voltaeffekt bei ca. 175° auf, wohl weil die die ursprüngliche Spannung hervorrufende Wasserhaut von den Metallen in das P_2O_5 hineindestilliert. Legt man —110 Volt an das eine Metall und erdet das andere, so erhält man erhebliche Spannungsänderungen, die von der Art der Gasfüllung, aber nicht der Natur des Metalles abhängen. Die Spannung wird vernichtet, sobald feuchte Luft in die Zelle eintritt. Die Vff. glauben, daß eine dünne P_2O_5-Schicht auf die Metalle hinaufdestilliert ist und mit dem Metall und der leitenden Luft einen Kondensator bildet. Die Erscheinung konnte auch mit anderen Isolatoren erhalten werden. (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. **3**. 443—46. 15/12. [17/11.*] 1905. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Louis Kahlenberg, *Theorie der elektrolytischen Dissociation.* (*Richtigstellung der Korrekturen von Harry C. Jones*, Philos. Mag. [6] **10**. 157; C. **1905**. II. 1521.)

Ein von JONES angegriffener Satz des Vfs. bezieht sich nicht auf nicht-wss. Lagg., wie jener annimmt, sondern auf wss. Zur Erklärung der Abweichungen von den Gasgesetzen in Lagg. nimmt JONES so viel Polymerisation, bezw. Dissociation und Association mit dem Lösungsmittel an, daſs die Gesetze stimmen. Dies Verf. ist durchaus willkürlich, wie auch jüngst VAN LAAR gezeigt hat. (Philos. Mag. [6] 10. 662—64. Dez. [Juli] 1905. Wisconsin. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

Emil Baur, *Über die Beziehung zwischen elektrolytischer Dissociation und Dielektrizitätskonstante.* Die Abhandlung von MALMSTRÖM (S. 3) gibt dem Vf. Veranlassung, einige Überlegungen mitzuteilen. Es ist nicht sicher nachgewiesen, ob an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel, zwischen denen ein Elektrolyt verteilt ist, eine Potentialdifferenz besteht. Ist dies nicht der Fall, so verteilen sich die Ionen so, wie es ihre Ladungen verlangen; dann verhalten sich ihre Konzentrationen wie die 3. Potenzen der Dielektrizitätskonstanten der beiden Lösungsmittel. Man könnte dann die Dissociationskonstante eines Elektrolyten in jedem Lösungsmittel berechnen, wenn man sie in einem einzigen kennt. Für mischbare Fll. hätte man an Stelle der Gleichgewichtskonzentration die Sättigungskonzentrationen zu setzen, allerdings unter dem Vorbehalt, daſs die Elektrolytmolekeln als solche, und nicht als Hydrate etc. gelöst sind. Diese Berechnung wird für *Trichloressigsäure*, *Orthonitrobenzoesäure* und *Salicylsäure* in W., A. und Methylalkohol durchgeführt. Die Übereinstimmung mit der Theorie läſst manches zu wünschen übrig; doch ist zu berücksichtigen, daſs in der relativ hohen Sättigungskonzentration das Massenwirkungsgesetz sicher nicht streng gilt. Daher scheint es wünschenswert, die angenommene Gesetzmäſsigkeit weiter zu prüfen. Für das Vakuum als Lösungsmittel gilt der Satz jedoch sicher nicht, weil sonst alle festen Elektrolyte einen erheblich gröſseren Dampfdruck besitzen müſsten, als ihnen tatsächlich zukommt. (Z. f. Elektroch. 11. 936—38. 15/12. [23/11.] 1905. Berlin.) SACKUR.

Charles Nordmann, *Einige Versuche über die Ionisation der Atmosphäre in Algier während der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905.* Die Verss. wurden in Philippeville, 160 m über dem Meeresspiegel, ausgeführt. Da die Zahl der negativen u. der positiven Ionen stets von derselben Gröſsenordnung war, begnügte man sich mit der Messung der letzteren. Die Ionisation sank bald nach Beginn der Sonnenfinsternis beträchtlich und erreichte ihr Minimum 40 Minuten nach Eintritt der vollständigen Verfinsterung; dann nahm sie wieder zu und hatte 20 Min. nach der letzten Berührung ihren ursprünglichen Wert erreicht. Das Resultat stimmt also mit der Theorie überein, daſs die Sonnenstrahlung einen Teil der natürlichen Ionisation der Luft ausmacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 945—48. [4/12.* 1905.].) SACKUR.

Alex. de Hemptinne, *Über die auf Ionisierungserscheinungen bezügliche Terminologie.* Vf. weist auf die Wichtigkeit einer klaren Terminologie hin und zeigt an mehreren Beispielen, daſs das Gasion von der bei Rkk. wirksamen Partikel, d. h. von dem Atom verschieden ist. Man kann vom chemischen und vom physikalischen Gesichtspunkte aus elektrisierte Teilchen von Elektrolyten und von Gasen nicht miteinander identifizieren. Da die ersten mit den Atomen identisch sind, sollte man die letzteren nicht mit dem gleichen Terminus „Ion“ belegen. Vf. schlägt die Bezeichnung „negatives Elektrion“ vor. Die positive Partikel, die durch den Fortgang eines oder mehrerer Elektronen der Moleküle entsteht, will er „positives Elektrion“ oder einfach „Elektrion“ nennen. (Physikalische Ztschr. 6. 918—20. 15/12. [23/9.] 1905. Gent.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Kaufmann, *Über die Konstitution des Elektrons.* Vf. berichtet kurz über die allgemeine Versuchsanordnung und die Resultate seiner Unters. über die Natur der in den β-Strahlen des Radiums bewegten Masseteilchen. Für die Konstitution der Elektronen bestehen drei Theorien: 1. Das Elektron ist als eine über ihre Oberfläche oder ihr Volumen gleichmäßig geladene, starre Kugel zu betrachten (M. ABRAHAM, Gött. Nachr. 1902. I; Ann. der Physik [4] 10. 105; C. 1903. I. 310). — 2. Alle Körper, eingeschlossen das Elektron, deformieren sich in ganz bestimmter Weise bei ihrer Bewegung durch den Äther (H. A. LORENTZ, Versl. Akad. Amsterdam 27/5. 1904. Vergl. hierzu ABRAHAM, Grundhypothesen der Elektronentheorie, Physikalische Ztschr. 5. 576; C. 1904. II. 1095). — 3. Das Elektron deformiert sich wie nach 2. in ein abgeplattetes Ellipsoid mit dem Achsenverhältnis $(1-\beta^2)^{-1/2} : 1$ (sog. „Heaviside-Ellipsoid"), aber so, daß sich gleichseitig die Querdimensionen vergrößern, und das Volumen konstant bleibt (BUCHERER, Mathematische Einführung in die Elektronentheorie, Leipzig 1904). Die die Abhängigkeit der M. von der Geschwindigkeit ausdrückende Funktion $\varphi(\beta)$ hat nach den drei Theorien folgenden Wert:

$$1.\ \varphi(\beta) = \frac{3}{4}\frac{1}{\beta^2}\cdot\left(\frac{1+\beta^2}{2\beta}\cdot \lg\frac{1+\beta}{1-\beta}-1\right),$$

$$2.\ \varphi(\beta) = (1-\beta^2)^{-1/2}, \qquad 3.\ \varphi(\beta) = (1-\beta^2)^{-1/2}.$$

Die von A. EINSTEIN (Ann. der Physik [4] 17. 891) publizierte Theorie der Thermodynamik führt zu Folgerungen, die mit der LORENTZschen Theorie 2. formell identisch sind.

Die Ergebnisse der Verss. des Vfs. sprechen entschieden gegen die Richtigkeit der LORENTZschen und somit auch der EINSTEINschen Grundannahme. Erachtet man diese Grundannahme als hierdurch wiederlegt, so würde der Versuch, die ganze Physik, einschließlich der Elektrodynamik und der Optik auf das Prinzip der Relativbewegung zu gründen, einstweilen als mißglückt zu bezeichnen sein. Eine Entscheidung zwischen den Theorien von ABRAHAM und BUCHERER ist einstweilen unmöglich und scheint durch Beobachtungen der oben beschriebenen Art wegen der weitgehenden numerischen Übereinstimmung der Werte von $\varphi(\beta)$ überhaupt nicht erreichbar. Ob die BUCHERERsche Formel für die Optik bewegter Körper im Bereiche der möglichen Beobachtungen dasselbe leistet wie die LORENTZsche, muß erst ermittelt werden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 949 bis 956. 30/11. [16/11.*] 1905.) LEIMBACH.

Marcel Brillouin, *Trägheit der Elektronen.* ABRAHAM hat 2 Trägheitskoeffizienten des Elektrons unterschieden, die er die longitudinale und die transversale M. genannt hat. Vf. führt den Nachweis, daß das Elektron 5 Trägheitskoeffizienten besitzt, welche mittels des elektrokinetischen Potentials definiert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 942—45. [4/12.* 1905.].) SACKUR.

Glenn Moody Hobbs, *Beziehung zwischen Potentialdifferenz und Funkenlänge für kleine Werte der letzteren.* EARHART hat zuerst die Beziehungen zwischen sehr kleinen Funkenstrecken und der zwischen den Elektroden herrschenden Potentialdifferenz bis zu Funkenlängen von 3 μ herab untersucht. Vf. dehnte diese Unters. auf niedrige Drucke und eine Variation des Elektrodenmetalls aus. Es ergab sich, daß die Träger der Entladung bei kleinen Entfernungen vom Elektrodenmetall u. nicht vom Gase ausgehen, und daß daher das Metall einen wichtigen Einfluß auf das Funkenpotential ausübt. Es kamen Elektroden von Messing, Al, Ag, Bi, Zn, Pt, Sb, Mg und Ni zur Verwendung. Mit einer sphärischen u. einer ebenen Elektrode ist das Funkenpotential bei konstantem Druck direkt der Entfernung zwischen

den Elektroden proportional, bis es seinen Minimalwert erreicht; dieser ist für jedes Gas umgekehrt proportional dem Druck. Die Entladung bei Entfernungen von weniger als 3 μ ist unabhängig von der Natur und dem Druck des Gases; bei Spannungen unterhalb des Minimumpotentials wird sie ganz oder teilweise durch Metallionen besorgt. (Philos. Mag. [6] **10**. 617—31. Dez. [April] 1905. Ryerson Lab. Chicago. Univ.) Sackur.

Josef Maria Eder, *Über die Natur des latenten Lichtbildes.* Mit 5 Textfiguren. Bei seinen Unterss. über die Natur des latenten Lichtbildes hat Vf. vor allem die für derartige komplizierte photochemische Rkk. unerläßlichen Messungen über die zur Wrkg. kommenden Lichtmengen berücksichtigt und ist dadurch in den Stand gesetzt worden, bisher bestehende Widersprüche, wie den über den Einfluß der HNO_3 auf das latente Bromsilberhaloid aus der Welt zu schaffen und gleichzeitig die Silbersubhaloidtheorie von neuem stark zu stützen, die alle beobachteten Phänomene bei der Einw. chemischer Agenzien auf das latente Bromsilberlichtbild ungezwungen zu erklären vermag.

Die Bildsubstanz des normalen latenten Lichtbildes (Negativ I. Ordnung) besteht aus verschieden stark reduzierten Bromsilberteilchen, welche Subhaloid enthalten. Wir nehmen weiter an, daß sich bei progressiver Belichtung zu Beginn der Lichtzufuhr infolge photochemischer Bromabspaltung ein Silbersubbromid bildet, das dem n. AgBr nahe steht, aber trotzdem, wie wir dies beim photographischen Negativprozeß sehen, von Reduktionsmitteln schneller als das reine nichtbelichtete AgBr (wenn auch nicht durchgreifend) zu metallischem Ag reduziert wird; diese Art von Subbromid wird von Thiosulfat sowie Salpetersäure zerstört. Bei etwas reichlicherer Belichtung entsteht ein Silbersubbromid, das die Bildsubstanz des n. Negativs darstellt, von HNO_3 wenig angegriffen wird und bei progressiver Belichtung u. Entw. ein n. Negativ u. die demselben entsprechenden n. charakteristischen Schwärzungskurven aufweist. Dieses Silbersubbromid ist in Lagg. von Fixiermitteln, wie Ammoniak, Bromammonium, Thiosulfat schwerer l. als AgBr und bleibt deshalb nach dem primären Fixieren des latenten Lichtbildes als physikalisch entwicklungsfähiges Bildüberbleibsel zurück, wobei es aber eine gewisse Veränderung erleidet. Je nach der chemischen Beschaffenheit, Konzentration oder Temperatur des Fixiermittels wird das Subbromid mehr oder weniger durchgreifend partiell gespalten, und zwar in sich lösendes AgBr u. zurückbleibendes metallisches Ag, so daß der Rückstand sodann aus Subbromid mit mehr oder weniger beigemengtem, metallischem Ag besteht. KCN führt die Spaltung am vollständigsten durch und hinterläßt nur metallisches Ag.

Läßt man auf das primär fixierte, latente Lichtbild HNO_3 einwirken, so wird die Bildsubstanz weiter zerstört, insbesondere insofern sie aus metallischem Ag besteht. Da dieses aufgelöst wird, so wird ein mehr oder weniger großer Teil der Bildsubstanz entfernt, und es hinterbleibt etwas Subbromid, das durch physikalische Entw. nachweisbar ist. Aber auch dieses wird bei andauernder Behandlung mit konz. HNO_3 in sich auflösendes Ag und zurückbleibendes AgBr gespalten, welches sich bei Lichtabschluß nicht mehr physikalisch entwickeln läßt, aber sofort neue Keime für den Entwickler abgibt, wenn man es belichtet u. dadurch neuerdings in entwicklungsfähiges Subbromid überführt.

Bei sehr starker Überbelichtung des AgBr entsteht ein Solarisationsbild, dessen Bildsubstanz mit dem in der Regel als Begleiterscheinung auftretenden, direkt sichtbaren geschwärzten Bromsilber nicht identisch ist und auch eine andere chemische Zus. und anderes chemisches Verhalten zeigt als die Bildsubstanz des n. Negativs I. Ordnung. Die bei noch stärkerer Überbelichtung und darauffolgender Entw. auftretenden Negative II. Ordnung sind wahrscheinlich durch ein Gemisch aus

dreierlei chemisch verschiedenen Körpern, nämlich metallischem Ag, der Bildsubstanz des Solarisationsbildes und den Subbromiden, welche die Substanz des Negativs I. Ordnung bilden, zu erklären. Alle diese Bildsubstanzen dokumentieren sich nicht nur durch das allgemein bekannte photographische Verhalten gegen die photographischen Entwickler, sondern weisen auch gegenüber Thiosulfat, Ammoniak, HNO_3 etc. differentes chemisches Verhalten auf. Die Bildsubstanz des durch direkte Lichtwrkg. sichtbar geschwärzten AgBr zeigt ein anderes photographisches Verhalten als die des latenten und solarisierten Lichtbildes, was minder gut durch die Annahme einer festen Lsg. variabler Mengen von Halbbromsilber in Bromsilber zu erklären ist, sondern eher dafür spricht, daſs verschiedene Arten von Subbromid in den verschieden stark belichteten AgBr-Schichten vorkommen. Auch das latente Lichtbild auf Jodsilberkollodium mit $AgNO_3$-Überschuſs scheint aus Silbersubjodid zu bestehen, welches aber von Thiosulfat leichter in metallisches Ag und AgJ gespalten zu werden scheint als Silbersubbromid in Ag und AgBr.

Die Bildsubstanz des n. latenten Lichtbildes auf AgBr ist in ihrem qualitativen Verhalten gegen chemische Agenzien von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes unabhängig. Farbensensibilisatoren (Eosin, Äthylviolett etc.) zwingen das AgBr in dem langwelligen Lichte, für welches sie eine Sensibilisierung hervorrufen, zu derselben photochemischen Rk. der Subbromidbildung bei der Entstehung des latenten Lichtbildes, welche dem AgBr an und für sich in den blauen, violetten und ultravioletten Spektralbezirken eigentümlich ist. (Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse **114**. Abt. IIa. 35 Seiten. [6. Juli 1905.] Sep. v. Vf.) (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **3**. 329—353. November 1905. Wien. Photochem. Lab. der K. K. graphischen Lehr- u. Versuchsanstalt.) LEIMBACH.

Henri Pellat, *Wirkung eines magnetischen Feldes auf die Goldsteinschen Strahlen (Kanalstrahlen)*. Die zu den Verss. benutzte Röhre war 1 m lang und 18 mm weit; an dem einen Ende saſs die Anode, 18 cm von ihr entfernt die Kathode aus Pt-Drahtnetz. Bei einem Druck von z. B. 0,04 mm Hg leuchtet der freie Teil der Röhre infolge der Kanalstrahlen hell auf. Das Gas in der Röhre bestand stets aus trockner, CO_2-freier Luft. Nähert man der Röhre ein mit der Anode verbundenes Goldblättchen, so wird das Strahlenbündel abgestoſsen. Hieraus geht hervor, daſs die Strahlen aus positiven Teilchen bestehen. Durch ein schwaches Magnetfeld werden die Strahlen abgelenkt, als ob sie positiv geladen wären, ohne daſs allerdings ein entsprechender Teil der Röhre vollständig dunkel wird. Verstärkt man das Magnetfeld, so verbreitert sich das Bündel, und bei einer Feldstärke von 900—1000 Gauſs erscheint die ganze Röhre gleichmäſsig leuchtend. Bei einer Feldstärke von 2100 dagegen ist das Strahlenbündel wieder schmäler geworden, erscheint aber im entgegengesetzten Sinne abgelenkt. Man kann diese Erscheinung u. diesen Wechsel gut beobachten, wenn man einen starken Magneten der Röhre allmählich nähert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1008—10. [11/12.* 1905].) SACKUR.

Lord Kelvin, *Eigenschaften eines Atoms, welches ein Elektrion mit ungeheurer radioaktiver Energie enthält*. Vf. hat früher (Philos. Mag. [6] **8**. 1187; C. **1904**. II. 1187) die Eigenschaften eines Atoms beschrieben, welches eine gleichförmig verteilte positive elektrische Ladung trägt. Er läſst jetzt diese letzte Bedingung fallen und schreibt dem Atom eine Reihe von positiven und negativen Ladungen zu. Dann läſst sich die Arbeit angeben, die notwendig ist, ein Elektrion zu irgend einem Punkte innerhalb oder auſserhalb des Atoms aus unendlicher Entfernung zu schaffen. Hat die Kurve, welche diese Punkte als Abszissen, die Arbeit als Ordi-

nate enthält, Maxima und Minima, so ist das Atom instabil oder radioaktiv. (Philos. Mag. [6] **10**. 695—98. Dez. 1905.) SACKUR.

P. Salet, *Spektroskopische Beobachtungen während der totalen Sonnenfinsternis am 30. August 1905.* Vf. gibt die Wellenlängen der Linien wieder, welche er durch photographische Aufnahmen der Korona während der Sonnenfinsternis erhalten hat. Es ist bemerkenswert, daſs auf allen Platten der Mond viel dunkler erschien als der Himmel in einigem Abstand von der Sonne. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 994—95. [11/12. 1905].) SACKUR.

W. Ostwald, *Über Malerei.* Vf. erörtert physikalisch chemische Fragen, die für die Maltechnik wichtig sind, vor allem über die Bindung der Ölfarbe. Hierbei findet eine freiwillige Oxydation des Leinöls statt. Um deren Verlauf zu untersuchen, wurde eine gewogene Menge Leinöl auf Filtrierpapier in eine verschlossene, mit Luft gefüllte Flasche gebracht u. der Fortschritt der Oxydation manometrisch verfolgt. Der Druck sank erst langsam, dann rasch u. schlieſslich langsam, bis er konstant wurde. Es scheint also eine Autokatalyse vorzuliegen. Der katalysierende Stoff entsteht auch beim Erhitzen von Leinöl an der Luft, denn hierdurch erzeugt man schnell trocknenden Firnis. Mit weiſser Farbe angeriebenes Leinöl trocknet rasch, mit schwarzer Farbe behandeltes nur langsam. Das Trocknen wird durch Licht beschleunigt, daher wird es durch die schwarze absorbierende Farbe verlangsamt. Die Lebensdauer L eines Bildes kann man in die Formel bringen $L = \frac{a}{d}$, wenn a eine Konstante und d die Dicke des Farbenauftrages ist. Es empfiehlt sich also, möglichst dünn zu malen. Es ist wünschenswert, das Bleiweiſs durch einen sich nicht bräunenden Farbstoff zu ersetzen. Hierzu eignet sich *Lithopon*, eine Fällung von BaS- mit $ZnSO_4$-Lsg. Das Lithopon wird jedoch im Licht dunkelgrau, aus unbekannten Ursachen, u. diese Färbung verschwindet wieder im Schatten. Der Vf. hat jedoch ein Mittel gefunden, das Lithopon ganz unempfindlich gegen das Sonnenlicht zu machen. (Z. f. Elektroch. **11**. 944—47. 15/12. [3/6.*] 1905. Vortr. Hauptversamml. d. deutsch. Bunsengesellschaft, Karlsruhe.) SACKUR.

K. Drucker, *Abhängigkeit der Gefrierdepression von der Schmelzwärme.* GOEBEL hat (Z. f. physik. Ch. **58**. 213; C. **1905**. II. 1149) die VAN'T HOFFsche Depressionsformel korrigiert, indem er die Veränderung der Schmelzwärme mit der Temperatur berücksichtigte. Er berechnete aus Dampfdrucksunterschieden von W. u. Eis eine Abnahme von 80,3 kal. bei 0° auf 31 kal. bei —3°. Diese groſse Differenz scheint unwahrscheinlich, besonders da PETTERSON 76 kal. bei —6° angegeben hat. Den von GOEBEL errechneten Werten kommt keine reale Bedeutung zu, da sie auf einer Überschätzung der Genauigkeit von Dampfdruckmessungen beruhen. Nach einer ähnlichen Rechnungsweise erhält man mit einer anderen Interpolationsformel Werte für Dampfdrucke, die mit den JUHLINschen Zahlen gut übereinstimmen. Die an der VAN'T HOFFschen Formel angebrachte Korrektur ist demnach viel zu groſs; die Bestätigung des Dissociationsgesetzes folgt aus der Kleinheit der Abweichungen, welche die starken Elektrolyte in den benutzten verdünnten Lgg. aufweisen. (Z. f. Elektroch. **11**. 904—5. 8/12. [23/11.*] Leipzig.) SACKUR.

A. Hess, *Volumenänderung beim Schmelzen in Diagrammen.* Vf. hat einen kurzen Vorbericht in Physikalische Ztschr. **6**. 186; C. **1905**. I. 1071 gegeben. Er hat dann statt der JOLLYschen Federwage eine gew. empfindliche Wage benutzt, an der die dem variablen Auftrieb entgegenwirkende Kraft durch beliebiges Tieferlegen des Schwerpunktes erzeugt wurde. Der App. wird ausführlich beschrieben und

abgebildet. Untersucht werden *Wasser, Paraffinöl, Phosphor, Aminodiphenyl, Stearinsäure, Zinn* und *Wismut*. Für W. wird das spezifische Volumen zwischen 0 und +80° in guter Übereinstimmung mit anderen Forschern gefunden (z. B. spezifisches Volumen des Eises bei 0° 1,0236). Beim Aminodiphenyl (F. 44—46°) ist die Volumenänderung beim Schmelzen 6,0%. Der feste und der fl. Körper dehnen sich streng linear aus. Die Volumenkurve wird von 15—70° aufgenommen (spezifisches Volumen bei 20° 0,8346). Bei der Stearinsäure ist die Volumenänderung 6,8% (spezifisches Volumen bei 20° 1,063). Die Ausdehnungskoeffizienten des Sn sind in festem Zustand 0,000136, in flüssigem 0,000345, die Volumenänderung beim Schmelzen 2,5%, das spezifische Volumen bei 20° 0,1395. Wismut zieht sich beim Schmelzen um 3,5% zusammen, die Ausdehnungskoeffizienten sind 0,000148 und 0,000264. Die Ausdehnungskoeffizienten von festem Phosphor und fl. sind 0,000426 und 0,000595.

Die Methode eignet sich im Prinzip für alle Temperaturen; die Schwierigkeit bei hohen Temperaturen liegt in der Beschaffung eines geeigneten Bades. Ein Bad aus KNO_3 ist unbequem und in vielen Fällen unmöglich. (Ber. d. Dtsch. Physik. Ges. **3**. 403—33. 30/11. [Okt.] 1905. Königsberg i. Pr. Physik. Kabinett.)

W. A. Roth-Berlin.

Julius Kósa, *Beitrag zur Kenntnis der Entstehung von Nitrogentrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid). Neue Alkoholreaktion.* Schichtet man auf 50%ig. HNO_3 vorsichtig ebensoviel 90%ig. A. und läßt im Reagensröhrchen ruhig stehen, so bildet sich nach einigen Minuten an der Berührungsfläche der zwei Fll. zuerst eine weiße, wolkenartige, opake Schicht, unter welcher sehr bald, je nach der Temperatur, ein grüner oder bläulichgrüner Ring erscheint. Das Grün sinkt bald schäumend und sich erwärmend tiefer, wobei man Aldehydgeruch verspürt; beim Schütteln verschwindet die grüne Schicht sofort, das Schäumen dauert noch stundenlang weiter. Setzt man das Reagensglas mit dem grünen Ring in Wasser von 0°, so hört das Schäumen auf, u. der Ring wird dunkler, blau. Überschichtet man die Fll. von Anfang an bei 0°, so erscheint der Ring später und ohne Schäumen. Mischt man die beiden Fll., ohne sie aufeinander zu schichten, so erfolgt keine augenscheinliche Veränderung. — Mit 50%ig. *Salpetersäure* und absolutem A. ist die Rk. heftiger und rapider, die Fl. kocht, mit weniger als 90%ig. A. ist die Rk. gelinder. Statt HNO_3 kann man auch 1 Vol. gesättigter KNO_3-Lsg. u. 4 Vol. konz. H_2SO_4 mischen, abkühlen und darüber die verdünntere, alkoholhaltige Fl. schichten. — Gibt man wenig A. zu viel HNO_3, z. B. bei 24° Zimmertemperatur zu 5 ccm 50%ig. HNO_3 5 Tropfen 90%ig. A., so braucht man nicht zu überschichten; man erhält nach gutem Vermischen eine gelbe Färbung, und wenn man in k. W. taucht, eine grasgrüne Fl., in W. von 0° daraus eine dunkle Berlinerblaufärbung; die Fl. schäumt nicht, aber über ihr sammeln sich langsam Untersalpetersäuredämpfe. Setzt man zur dunkelgrünen (blauen) Fl. einen Harnstoffkristall, so löst er sich unter CO_2- u. N-Entw. und unter Verschwinden der blauen Farbstoffe. Letztere kann man mit Ä. ausschütteln und bei genügend tiefer Temperatur wohl auch isolieren. Aldehyd, Ä., Aceton und Chlf. geben diese *Rk.* nicht, sie ist *für Alkohol* so beweisend wie die Jodoformrk., ist sehr empfindlich (1 Tropfen A. färbt 20 ccm HNO_3 grün) und eignet sich zu einfachen Vortragsverss. (Pharm. Centr.-H. **46**. 893—95. 23/11. 1905.)

Bloch.

Anorganische Chemie.

Erich Müller u. Romuald Nowakowski, *Über das kathodische Verhalten von Schwefel, Selen und Tellur. II.* (Forts. von Z. f. Elektroch. **11**. 521; C. **1905**. II 1307.) Die Ergebnisse der Vff. stehen nur zum Teil im Einklang mit denen von

Le Blanc (S. 2). *Selen* geht im Mittel 0,7-wertig an der Kathode in Lsg., bei der Wägung der Se-Kathode — auf Pt aufgeschmolzen — müssen besondere Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden. *Schwefel* zerstäubt an der Kathode in W. bei einer Spannung von 220 Volt. Unterhalb der zur Entw. von gasförmigem H_2 notwendigen Spannung löst sich S in 0,1-n. KOH mit einer Wertigkeit, die zwischen 0,57 und 0,89 schwankte. Auch beim Te wird die Menge des metallischen Tellurs, das von der Kathode fortgelöst wird, mit steigendem Alkaligehalt der Lsg. kleiner. Bei der Aufnahme von Zersetzungskurven (Strom-Ordinate, Spannungs-Abszisse) wurden bei Se und Te scharfe Knicke gefunden, und zwar bei 0,804 und 1,07 Volt, beim S findet nur ein schwächeres Ansteigen der Kurve bei 0,53 Volt statt. Die Differenzen der Lösungspotentiale sind proportional der Differenzen der Atomgewichte. Da Tellur nahezu einwertig in Lsg. geht, so tritt die Rk. $2Te' = Te + Te''$ sekundär ein. In alkal. Lsg. wird aber kein metallisches Te beobachtet. In ihr entstehen daher offenbar Polytellurionen Te_2''; da auch S u. Se Polysulfidionen etc. bilden, so der ist Lösungsvorgang bei allen 3 Elementen gleichartig. Die von Müller u. Lucas (l. c.) gegebene Theorie, dafs die metallische Zerstäubung auf der vorübergehenden B. minderwertiger Ionen beruht, bestätigt sich. Das Auftreten negativer und positiver Ionen bei einem und demselben Elemente ist durchaus wahrscheinlich. (Z. f. Elektroch. **11**. 931—36. 15/12. [19/11.] 1905. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule. Braunschweig.) Sackur.

A. E. H. Tutton, *Über topische Achsen und über die topischen Parameter der Alkalisulfate und -selenate.* (Z. f. Kristall. **41**. 381—87. — C. **1905**. II. 668.) Etzold.

Erich Müller u. Fritz Spitzer, *Über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und ihre Abhängigkeit vom Anodenmaterial.* Bei der Elektrolyse von sauren oder neutralen Ammoniumsulfatlsgg. entsteht an Platinanoden wesentlich Ammoniumpersulfat u. O_3. Wird jedoch die Anodenlösung allmählich alkalisch, so entsteht Stickstoff, Nitrat u. Nitrit. Zur Unters. dieses Vorganges wurden stärker alkalische Lsgg. an Pt-Anoden elektrolysiert u. die Stromausbeute an Nitrat, Nitrit u. freiem N_2 und O_2 bestimmt. Die erhaltene Nitritmenge betrug nur wenige Zehntel %, die des Nitrats wechselnd 25—35%, aufserdem wurden stets etwa 10—30% Stromverlust beobachtet, dessen Aufklärung noch nicht gelang. Aus den Verss. über die elektrolytische Reduktion von Nitrat war zu schliefsen, dafs bei der elektrolytischen Oxydation des NH_3 primär Nitrit entsteht u. das Ausbleiben dieser Zwischenstufe nur durch die hohe anodische Überspannung des Pt zu erklären wäre. Daher wurden Verss. mit Anoden aus Fe, Ni, Co, Pb, Cu u. Ag ausgeführt, und die Anodenpotentiale dieser Metalle durch Kompensation gegen eine Decinormalelektrode während des Stromdurchganges gemessen. Das in NaOH erreichte Anodenpotential an Pt stieg nach Zusatz von NH_3 um 0,2 Volt, die polarisierende Wirkung ist offenbar auf das Entstehen des oxydierenden NO_3'-Ions zurückzuführen. An den anderen Metallen liegen die Potentiale weit niedriger, Fe u. Ni sind fast völlig unangreifbar, Pb, Co u. besonders Ag gehen jedoch stark in Lsg., Cu dagegen nur wenig. An allen diesen Elektroden ist die Nitritausbeute gröfser als am Pt, doch spricht sich kein deutlicher Parallelismus zwischen Potential u. Nitritausbeute aus. Traube u. Biltz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3130; C. **1904**. II. 1190) hatten glatte Ausbeute an Nitrit bei Ggw. von Cu-Salzen erhalten. Dementsprechend fällt das Potential einer Pt-Anode sehr stark bei Zusatz von Cu-Salz, u. zwar zuerst rapide um 0,8 Volt u. sinkt während der Elektrolyse noch weiter. Auch Co- u. Ni-Salz drücken das Potential deutlich herab, obwohl der gröfste Teil als Hydroxyd ausgefällt wird. Anoden aus Metalloxyden, bezw. Pt, welches durch anodische Polarisation mit den Oxyden bedeckt wurde, zeigen ebenfalls niedriges Potential u. reichliche Nitritaus-

beute. Wahrscheinlich kommt den Metallsalzen u. besonders dem Cu eine spezifisch-katalytische Wirkung zu; dieselbe scheint nicht dem festen Oxyd, sondern den $Cu^{..}$-Ionen zuzukommen. Ein evtl. auftretendes Zwischenprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Fe u. Ni bilden keine beständigen NH_3-Komplexe und wirken wahrscheinlich aus diesem Grunde nicht stark katalytisch, Ag geht dagegen so leicht in Lsg., dafs es nicht zur Oxydation des NH_3 kommen kann, Co ist neben Pt das einzige Metall, bei dem auch Nitrat auftritt. In der Reihe Fe, Ni, Co wächst mit der Nitritausbeute auch die Menge des gasförmig ausgeschiedenen N_2. (Z. f. Elektroch. 11. 917—31. 15/12. [5/11.] 1905. Lab. f. physik. u. Elektrochemie, Techn. Hochschule, Braunschweig.) SACKUR.

Lyman J. Briggs, *Über die Adsorption von Wasserdampf und gewissen Salzen in wässerigen Lösungen durch Quarz.* Zu den Verss. wurde gepulverter *Quarz* benutzt, wie er zur Porzellanfabrikation dient. Er enthielt geringe Mengen an Chloriden u. Carbonaten u. wurde daher durch HCl u. W. gewaschen. Zur Best. der Oberflächengröfse wurden verschiedene Gruppen abgesondert, u. zwar mit Hilfe einer Centrifuge u. ihrer Schwebefähigkeit im W. Der Durchmesser der einzelnen Teilchen variierte von 0,005 bis 0,25 mm. Die absorbierte Menge wurde durch Analyse der Lsg. vor u. nach dem Schütteln festgestellt. 150 ccm der Lsg. wurden mit 100 g Quarz bei 22° geschüttelt, u. zwar solche von Carbonaten u. Hydroxyden der Alkalien; bei den letzteren war die Adsorption eine viel stärkere, sie stieg stets mit der Konzentration der Lösung. Aus einer $^1/_{10}$-n. KOH-Lsg. adsorbierten z. B. 80 g Quarzsand mit einer Oberfläche von etwa 14000 qcm $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ g-Äquivalente, also $1{,}66 \cdot 10^{-9}$ g-Äquivalente pro qcm; der gepulverte Quarz adsorbiert jedoch beträchtlich stärker. Neutralsalze werden nicht in merklicher Menge aufgenommen, daher scheint das Aufsaugen gelöster Stoffe im Erdboden andere Ursachen zu haben.

Für die Adsorption von W. durch Glas müssen dieselben theoretischen Überlegungen gelten wie für die der Salze durch feste Stoffe. Es mufs eine Kondensation von Wasserdampf stattfinden, wenn hierdurch die Oberflächenenergie des Systems vermindert wird. Sie mufs daher bei allen benetzbaren Stoffen eintreten. 2 Paar von Glascylindern wurden fest verbunden u. konnten um eine Welle rotiert werden. In einen Cylinder wurde eine gewogene Menge von gepulvertem, trockenem Quarz gebracht, während in den andern eine verdünnte Lsg. von H_2SO_4 von bestimmtem Dampfdruck gebracht wurde. Nach Beendigung des Versuches wurde der Quarz über P_2O_5 getrocknet u. dadurch von der „temporären“ Schicht befreit. Durch Trocknen bei 110° wurde auch die „permanente“ Schicht beseitigt. Die adsorbierte Menge wuchs mit der Annäherung des W.-Dampfes an den Taupunkt. Nimmt man eine gleichmäfsige Dicke der adsorbierten Wasserschicht an, so ist diese in $^5/_6$ gesättigter Atmosphäre $= 2{,}66 \cdot 10^{-6}$ cm. Einen ähnlichen Wert hatte PARKS für Glaswolle erhalten. (The Journ. of Physical Chem. 9. 617—40. Nov. Washington. Bureau of Soils.) SACKUR.

G. Bruni und **M. Padoa**, *Über die Bedingungen der Fällung und Lösung von Metallsulfiden.* In seinem Werk: „Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie“ (1894), beschäftigt sich OSTWALD mit der Theorie der Sulfidfällung und bemerkt (l. c. S. 123): „Durch Behandlung mit H_2S unter Druck würde man z. B. Zink aus sauren Lsgg. fällen können; umgekehrt würden in einem Raume, wo der H_2S nur einen bestimmten sehr kleinen Druck annehmen könnte, Schwefelblei und Schwefelantimon in SS. l. sein.“ Behufs experimenteller Prüfung dieser Hypothese haben Vff. auf konz. Sulfatlsgg. von *Mn*, *Fe*, *Zn* und *Cd*, bezw. Chloridlsgg. von *Co* und *Ni* unter Bedingungen, unter denen gewöhnlich keine Fällung eintritt, z. B. bei Ggw. von HCl, H_2S unter starkem Druck einwirken lassen.

Zu diesem Zweck wurden die Lsgg. in Röhrchen gebracht, die flüssigen H_2S enthielten, und dann zugeschmolzen. Der untere Teil der benutzten Einschmelzröhrchen wurde in ein DEWARsches Gefäfs, enthaltend ein Gemisch von festem CO_2 und Aceton (—83°), gebracht, und H_2S durch ein dünnes, schlangenförmig gebogenes Röhrchen eintreten gelassen. Dieses letztere ging durch eine der zwei Öffnungen eines Gummistopfens, deren andere zum Austritt des nicht kondensierten Gases diente und in Verb. mit einem $CaCl_2$-Rohr stand. In knapp einer halben Stunde hatte man am Boden des Röhrchens etwa 10 ccm des verflüssigten H_2S. Alsdann wurde in das Einschmelzröhrchen, das noch im DEWARschen Gefäfs verbleibt, 3—4 ccm der betreffenden Salzlsg. gebracht, die sich in einer kleinen Eprouvette befindet, an deren Boden ein dünner Glasstab (8—10 cm lang) angeschmolzen ist, der als Fufs dient. Sodann wird das Einschmelzröhrchen, noch immer in die Kältemischung tauchend, zugeschmolzen u. stehen gelassen, damit die Temperatur allmählich ansteigen kann. Bei den gewählten Versuchstemperaturen 10—15° betrug der Druck, nach den Messungen von REGNAULT, 14,34—16,38 Atmosphären. Alle untersuchten Lsgg. ergaben dabei einen reichlichen Nd. der entsprechenden *Sulfide*, abgesehen vom $MnSO_4$, dessen Sulfid MnS ja auch nach OSTWALD (l. c. S. 130) von allen Sulfiden dieser Gruppe am meisten l. ist. Nach einigen Tagen wurden die Röhrchen wieder in das Kältegemisch gebracht und dann geöffnet. Wider Erwarten löste sich keines der einmal gefällten Sulfide auf, nur beim ZnS trat Lsg. beim Erhitzen der Fl. ein. Diese bisher nur bei den Sulfiden von Co u. Ni beobachtete Erscheinung, dafs die einmal gebildeten Sulfide in SS. unl. sind, kann kaum durch die B. von Polysulfiden erklärt werden; Vff. gedenken, auf diese Frage noch zurückzukommen.

Bezüglich des zweiten Teiles der OSTWALDschen Hypothese berichten Vff. über einige vorläufige Verss. So gibt eine saure $CdSO_4$-Lsg., die unter gewöhnlichen Bedingungen CdS liefert, unter vermindertem Druck mit H_2S keinen Nd. Läfst man vor der Fällung längere Zeit durch die Lsg. einen Strom von Luft oder H streichen, so löst sich das gefällte Sulfid wieder vollständig auf. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 525—28. 19/11. 1905. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

A. E. H. Tutton, *Die Stellung des Ammoniums in der Alkalireihe. Eine Untersuchung des schwefelsauren und des selensauren Ammoniummagnesiums und Ammoniumzinks.* (Z. f. Kristall. **41**. 321—80. — C. **1905**. II. 293. 669.) ETZOLD.

V. Fortini, *Über einige neue Analogiebeziehungen zwischen Thallium und Aluminium.* Zur Darst. des bereits erwähnten *Thalliumalauns* (vgl. Vf. und PICCINI, Z. f. anorg. Ch. **31**. 451; C. **1902**. II. 497), $Tl_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$, wird eine bestimmte Menge Thalliumsulfat zu W. gefügt, durch das ein langsamer Cl-Strom bis zur Sättigung der Fl. geleitet wurde. Man erwärmt, fällt mit NH_3 u. löst den gewaschenen u. getrockneten Nd. in der berechneten Menge H_2SO_4 (auf 2 g Sulfat 1,1 ccm H_2SO_4 [1 : 3]). Nach Zusatz von 0,52 g $(NH_4)_2SO_4$ läfst man im Vakuum über H_2SO_4 kristallisieren. Vorherrschend sind (PANICHI) (110) u. (100). $a:b:c = 0{,}9559:1:0{,}68361$. Die stark lichtbrechenden Kristalle verlieren bei 100° ihr ganzes Kristallwasser, verwittern bei 20—25°, hydrolysieren sich mit W. und lösen sich leicht in verd. SS. Das analog aus 4 g Thalliumsulfat durch Lösen des Hydrats in 5 ccm H_2SO_4 (1 : 3) auf Zusatz von 1,2 g K_2SO_4 erhaltene *K-Salz*, $Tl_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 8H_2O$, bildet kleine, unbeständigere Kristalle. Noch weniger stabil ist das entsprechende *Rb-Salz*, $Tl_2(SO_4)_3Rb_2SO_4 + 8H_2O$, während sich das Cs-Salz nicht rein gewinnen liefs. — Dafs das Aluminium auch einen Alaun mit $8H_2O$ (l. c.) zu bilden vermag, folgt auch aus seiner Löslichkeitskurve, worüber Vf. sich noch weitere Mitteilungen vorbehält. Das schon erwähnte Thalliumaluminiumalaungemisch ent-

sprach in der Zus. einem Gemisch von etwa 89,27 % Aluminiumalaun und 10,73 % Thalliumalaun. Die Tatsachen, daſs das Thalliumsesquioxyd das Aluminium in den Alaunen ersetzen kann, daſs ferner Tl mit den Alkalisulfaten kristallisierte Doppelsulfate von der Zus. wie beim Indium zu bilden vermag, und daſs endlich auch vom Aluminium derartige Salze zu existieren scheinen, sprechen für die engen Beziehungen zwischen diesen Elementen. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 450—60. 4/12. [3/5.] 1905. Genua. Chem. Lab. der Zölle.) ROTH-Breslau.

F. A. H. Schreinemakers u. **D. H. Cocheret**, *Gleichgewichte in dem System: Ammonium-, Lithiumsulfat und Wasser.* Vff. erläutern an der Hand von Kurvenbildern das Verhalten des Doppelsulfats $LiNH_4SO_4$ in wss. Lsg. Während die Löslichkeit des NH_4-Sulfats bei Temperaturerhöhung zu-, die des Li-Sulfats abnimmt, bleibt die Löslichkeit des Doppelsalzes nahezu konstant: bei —10° lösen sich 35,25%, bei +70° 36,18%. Der eutektische Punkt, an dem die Lsg. mit zwei festen Stoffen gesättigt ist, an dem 64,85 Teile Eis mit 35,15 Teilen $LiNH_4SO_4$ im Gleichgewicht sind, wird bei —20,7° erreicht. Die Löslichkeitslinie des Doppelsulfats wird einerseits durch das Auftreten von festem Ammoniumsulfat, andererseits durch das Auftreten von festem, wasserfreiem Li-Sulfat begrenzt, das Doppelsulfat kann neben jedem seiner Komponenten bestehen. Bei 30° mit $LiNH_4SO_4$ u. $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte Lsg. enthält 39,46% NH_4- u. 6,50% Li-Sulfat, mit $LiNH_4SO_4$ und Li_2SO_4 gesättigte Lsg. 12,43% NH_4- und 21,86% Li-Sulfat.

Bei Zufügung von $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ zu gesättigter Ammoniumsulfatlsg. erhält man nacheinander folgende Salze: Ammoniumsulfat, Ammoniumsulfat und Doppelsalz, Doppelsalz, Doppelsalz und wasserfreies Lithiumsulfat, wasserfreies Lithiumsulfat, wasserfreies Lithiumsulfat u. sein Hydrat. (Chemisch Weekblad **2**. 771—78. 2/12. [November] 1905. Leiden. Anorg. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Paul Lebeau, *Über die Zersetzung eines Gemisches von Alkali- und Erdalkalicarbonat unter dem Einfluſs von Hitze und Vakuum.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1904**. II. 293 u. 294.) Nachzutragen ist folgendes. Beim Erhitzen eines Gemisches von Lithiumcarbonat mit Strontium-, bezw. Bariumcarbonat ergab sich, daſs bei 1200° beständige Verbb. des Alkali- u. Erdalkalioxyds nicht existieren. Die als Rückstand verbleibenden Erdalkalioxyde enthielten keine Spur von Lithion: sie waren mangelhaft kristallinisch und durch W. sehr leicht zersetzlich. (Ann. Chim. Phys. [8] **6**. 433—41. Dez. 1905.) DÜSTERBEHN.

William Crookes, *Einige Phosphoreszenzspektra, die die Existenz neuer Elemente anzeigen.* Vf. hat schon früher aus der spektralen Unters. des Glimmens, welches einige der seltenen Erden bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen zeigen, auf die Existenz neuer Elemente geschlossen. Die sehr delikate Methode gibt ein mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Bandenspektrum. 3 sehr starke Linien bei 4423, 4374 und 4354 gehören einer neuen Erde „*Ionium*“, 3 Banden bei 3852, 3819 und 3760 können durch Fraktionierung verstärkt werden und beweisen die Existenz von „*Incognitum*“. Schliefslich erkennt man ganz rechts die Linien 3118, 3064 und 3060 des *Victoriums*. Die Stärke aller dieser Linien variiert bei den verschiedenen Erdpräparaten, je nachdem wie weit die Fraktionierung getrieben wurde. (Chem. News **92**. 273—74. 15/12. 1905.) SACKUR.

Albert Colson, *Grenzzustände einiger gelöster Chromsalze.* Eine Lsg. von $Cr_2(SO_4)_3$, die durch Einw. von schwefliger S. auf Chromsäure entsteht, verändert ihre Farbe im Sonnenlicht, und ihre D. nimmt zu. Gleichzeitig verändern sich auch ihre thermischen Daten. Eine $^1/_{10}$-n. Lsg. gibt gleich nach der Herst. mit

6KOH eine Wärmetönung von 57200 kal., nach 84 Tagen von nur 50000 kal. In diesem Zustand bleibt sie dann lange Zeit unverändert. Während in der ursprünglichen Lsg. 2 Gruppen SO_4 in dem Molekül nicht durch Ba-Salze fällbar sind (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1451; C. **1905**. II. 535), ist in der Endlsg. nur 1 Gruppe nicht fällbar. Es liegt jedoch keine Mischung des ursprünglichen primären Salzes mit dem gewöhnlichen violetten vor, sondern ein spezifisch von beiden verschiedenes. Nimmt man an, daſs analoge Stoffe auch ein nahe gleiches Molekularvolumen besitzen, so kann man aus der D. schlieſsen, daſs eine Hydratation stattgefunden hat gemäſs der Gleichung:

$$SO_4\langle{}^{Cr=SO_4}_{Cr=SO_4} + H_2O = SO_4\langle{}^{Cr\langle{}^{OH}_{SO_4H}}_{Cr=SO_4}.$$

Die violette Lsg. von *Chromacetat* bleibt im Dunkeln violett, wird aber im Licht besonders bei Ggw. freier S. grün. Der Gefrierpunkt einer Lsg. stieg hierbei von —0,41 auf —0,34°. Beim Eindampfen einer Auflsg. von Chromhydroxyd in Essigsäure auf dem Wasserbade erhält man einen amorphen Rückstand von der Formel $(OH)Cr_2(CH_3COO)_5 + 3H_2O$. Bei der Auflsg. in wenig W. entsteht, wie die Best. des Gefrierpunktes zeigt, ein Salz $Cr(CH_3COO)_2OH$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1024—27. [11/12.* 1905.].) SACKUR.

Edward Divers, *Dunstan, Jowett und Gouldings Arbeit über das Rosten des Eisens.* Die wichtigste Tatsache der genannten Arbeit (J. Chem. Soc. London **87**. 1548; C. **1905**. II. 1777) ist die, daſs auch das reinste Eisen bei Einw. von Sauerstoff und fl. W. ohne Hilfe von CO_2 oder anderen Substanzen leicht rostet. In der Veröffentlichung tritt diese Tatsache hinter der der Wasserstoffsuperoxydbildung zurück. Vf. bezweifelt die Richtigkeit der Theorie über den Zusammenhang der Peroxydbildung mit dem Rosten. Die einzige Tatsache, die diese Theorie stützt, daſs Alkalien und andere Substanzen, die das Auftreten von H_2O_2 verhüten, auch das Rosten verhindern, läſst sich leicht anders so erklären, daſs diese Substanzen den Sauerstoff hindern, mit dem W. zusammen als Hydroxyl zu reagieren. Vf. erklärt das Rosten durch einfache Sauerstoffoxydation bei Ggw. von W. als Hydroxylhydrid nach einer der folgenden Gleichungen:

$$(O_2 + 2H\cdot HO) + 4Fe + 2O_2 = 4HO\cdot Fe:O = 2(HO)_2Fe_2O_2,$$
$$(O_2 + 2H\cdot HO) + 4Fe + O_2 = 2(HO\cdot Fe'')_2O \text{ und}$$
$$2(HOFe'')_2O + O_2 = 4HO\cdot Fe'''O.$$

In der Diskussion wendet sich **Dunstan** gegen diese Ausführungen. Die von DIVERS angenommene Hydroxylbildung ist in Wirklichkeit identisch mit der Annahme der Peroxydbildung. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 251—55. 24/11. 1905.) POSNER.

I. Bellucci und **D. Venditori**, *Über die Salze von Roussin.* (Gaz. chim. ital. **35**. II. 518—36. — C. **1905**. I. 1129.) ROTH-Breslau.

Hermann Schlundt und **Richard B. Moore**, *Die chemische Trennung der radioaktiven Bestandteile in Thoriumverbindungen.* RUTHERFORD und SODDY haben mit NH_3 das stark aktive ThX vom Thorium abgetrennt, die Vff. versuchen diese Trennung auch auf anderem Wege. Beim Zusatz von Pyridin zu einer verd. wss. Lsg. von Thoriumnitrat entsteht bei Zimmertemperatur kein N, beim Erhitzen wird jedoch alles Th als Hydroxyd ausgefällt. Das Th-freie Filtrat ergibt nach dem Eindampfen einen sehr aktiven Rückstand von ThX. Zu seiner vollständigen Trennung ist eine mehrmalige Fällung erforderlich. Vergleichende Aktivitäts-

messungen mit dem Elektrometer zwischen zwei durch NH_3 und Pyridin unter gleichen Umständen erhaltenen Filtraten zeigten, daſs bei der Fällung durch Pyridin stärkere Aktivitäten im Filtrat erhalten wurden. Die Ursache dieser Differenz besteht in dem Stoffe, welchen die induzierte Aktivität hervorruft. Auch durch *Fumar*säure wird Th gefällt, während die induzierte Aktivität und ThX im Filtrat bleiben. Die induzierte Aktivität besteht, wie Miss SLATER (Philos. Mag. [6] **9**. 628; C. **1905**. I. 1629) gezeigt hat, aus zwei Stoffen A u. B, von denen der zweite aus dem ersten entsteht. Nur ThA bleibt beim Fällen mit Pyridin u. Fumarsäure im Filtrat, während ThB niedergeschlagen wird. Der Beweis wird durch die Best. der Zeitkurven geliefert, welche den Abfall der Aktivität des ThX u. die Erholung des ausgefällten Th darstellen: die Ggw. des ThA erklärt auch die Unregelmäſsigkeiten, welche diese Kurven in der ersten Zeit gegenüber den theoretisch zu erwartenden aufweisen. Zur chem. Isolierung von ThA bieten sich zwei Wege, nämlich durch Auflösen von ThA in Fumarsäure aus dem mit NH_3 gefällten Thoriumhydroxyd oder durch Fällung mittels NH_3 aus dem Filtrat eines durch Fumarsäure aus Thoriumnitrat erhaltenen Nd. ThB kann aus einer Th-Lsg., die von ThX und ThA befreit ist, elektrolytisch an der Kathode niedergeschlagen werden. Völlig inaktives Thorium konnte niemals erhalten werden. Wie schon RUTHERFORD und SODDY angegeben haben, variiert die Emanationsfähigkeit der verschiedenen Th-Verbb. sehr stark; die des Th-Fumarats ist etwa doppelt so stark wie die eines mit NH_3 niedergeschlagenen Oxyds. (The Journ. of Physical Chem. **9**. 682—706. Nov. [Juni] 1905. Chem. Lab. Univ. Missouri. Columbia.) SACKUR.

James Brown, *Weitere Untersuchung über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Kaliumpermanganat in Gegenwart verschiedener anorganischer Salze.* (Vgl. Am. J. Science, SILLIMAN [4] **19**. 31—38; C. **1905**. I. 663.) In der früheren Mitteilung hat Vf. gezeigt, daſs der Mehrverbrauch von $K_4Mn_2O_7$ bei der Rk. mit HCl in Ggw. von $FeCl_3$ und Oxalsäure nicht auf die katalytische Wrkg. des $FeCl_3$, sondern auf die Oxydation der Oxalsäure zurückzuführen ist. WAGNER hatte seine Ansicht über die katalytische Wrkg. auch bei $CdCl_2$, $CrCl_3$, $PtCl_4$, $AuCl_3$ bestätigt gefunden. Vf. fand, daſs bei $AuCl_3$ und $CdCl_2$ der Mehrverbrauch durch zurückbleibendes Cl_2, bei Pt und Cr ebenfalls durch Cl_2, aber auch durch weitergehende Reduktion des Permanganats bedingt wird. Vf. digerierte die Lsgg. bei 50° eine halbe oder ganze Stunde und beobachtete, in Übereinstimmung mit WAGNER, daſs mehr Permanganat nötig war, wo die als Katalysatoren betrachteten Chloride vorhanden waren, als in ihrer Abwesenheit. Leitete man aber, wie früher, Luft durch die Fl., um Cl_2 zu entfernen, so stieg der Verbrauch an Permanganat. Bei allen Verss. mit H_2PtCl_6 wurden die Manganoxyde völlig reduziert, u. die Fl. war völlig klar. Wenn das Cl_2 entfernt wurde, wurde der Permanganatverbrauch merklich dem der Oxalsäure äquivalent. Mit $CrCl_3$ wurden wenig übereinstimmende Zahlen erhalten. Im Widerspruch zu WAGNER fand Vf. nur bei Pt, nicht bei Au keine Abscheidung hydratischer Oxyde, mit $CrCl_3$ keine zurückbleibenden Oxyde. Bei $FeCl_3$, $CdCl_2$ u. $HAuCl_4$ ist die scheinbare katalytische Wrkg. ganz auf das in Lsg. zurückgehaltene Cl_2 zurückzuführen, bei $CrCl_3$ und H_2PtCl_6 sind die Unterschiede zum Teil auf das Cl_2, zum Teil auf die Reduktion der zurückbleibenden Mn-Oxyde zurückzuführen. Auch Vf. fand, wie WAGNER, daſs weniger Permanganat mit Manganosulfat- oder -chlorid zum Hervorrufen der Endfärbung erforderlich ist, als in deren Abwesenheit, wahrscheinlich zufolge der Verminderung der Rk. zwischen HCl und Permanganat, die durch B. höherer Mn-Oxyde hervorgerufen wird.

Es war wahrscheinlich, daſs die geringe Oxydation der Oxalsäure, die einen gröſseren Verbrauch von Permanganat zur Hervorrufung der Rotfärbung in Ggw. der Salze bedingte, auf eine geringere zurückbleibende Menge Cl_2 zurückzuführen

war. Es ergab sich, daſs das gesamte oxydierende $KMnO_4$ im wesentlichen dasselbe war, ob HCl allein oder in Ggw. von $FeCl_2$ oder $AuCl_3$ angewandt wurde. In Ggw. von $CdCl_2$ ist die in Lsg. bleibende Cl_2-Menge wesentlich geringer, während die rückständigen Oxyde nur in wenig geringerer Menge vorhanden sind als mit HCl allein. $PtCl_4$ ist im wesentlichen dem mit HCl gleich. Bei $CrCl_3$ stellt sich ein Fehlbetrag heraus (CrO_3-B.). Bei Mn''-Chlorid oder -sulfat ist das gefundene Permanganat etwas gröſser als mit HCl allein.

Nach besonderen Verss. ist es wahrscheinlich, daſs die zuletzt beim $CdCl_2$ angegebenen Resultate auf Entw. von O_2-Gas zurückzuführen sind. (Z. f. anorg. Ch. **47**. 314—30. 9/11. [27/8.] 1905. Kent. Chemik. Lab. Yale-Univ.) MEUSSER.

K. Honda und **S. Shimizu**, *Über die Magnetisierung und die magnetische Veränderung der Länge in ferromagnetischen Metallen und Legierungen bei Temperaturen zwischen —186 und +1200°.* (Philos. Mag. [6] **10**. 642—61. Dez. 1905. — C. **1905**. I. 212; II. 1779.) SACKUR.

Heinrich Willy Schmidt, *Über den Zerfall von Radium A, B und C.* Die feste Materie, die sich aus der Ra-Emanation bildet, macht nach RUTHERFORD die drei Umwandlungen durch: RaA ⟶ RaB (Halbwert 3 Minuten; α-Strahlen), RaB ⟶ RaC (Halbwert 21 Min.; keine Strahlen), RaC ⟶ RaD (Halbwert 28 Min.; alle 3 Strahlensorten; starke Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Temperatur). Vf. glaubt, daſs man aus den vorliegenden Verss. ebensogut ableiten kann, daſs die zweite Reaktion langsamer verläuft als die dritte, und daſs man dann der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit entraten kann. — Vf. hat die Abklingungskurven für die β-Strahlaktivität von Körpern gemessen, die kurze Zeit in Ra-Emanation aktiviert waren, und findet, daſs dabei, entgegen der bisherigen Annahme, Strahlen auftreten, die etwas durchdringender sind als α-Strahlen, aber viel weniger durchdringend als β-Strahlen. Die Strahlen einer bestimmten Kategorie zuzuweisen, ist zurzeit noch nicht sicher möglich. (Physikalische Ztschr. **6**. 897—903. 15/12. [17/11.] 1905. Gieſsen. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

I. Bellucci und **N. Parravano**, *Über die Konstitution einiger Plumbate.* (Gaz. chim. ital. **35**. II. 500—9. — C. **1905**. I. 1552.) ROTH-Breslau.

H. Gehrke und **O. von Baeyer**, *Über die Trabanten der Quecksilberlinien.* O. LUMMER und GEHRKE haben durch Beobachtungen von Interferenzen an planparallelen Platten gezeigt (z. B. Ann. der Physik [4] **10**. 457), daſs die Spektrallinien des Hg weit komplizierter gebaut sind, als man bisher annahm. Doch lassen sich bei der Methode die Trabanten oft der Hauptlinie nicht richtig zuordnen, zwei können sich überdecken, und kleine Plattenfehler können Trabanten vortäuschen. Durch Messung der Interferenzpunkte können die Störungen eliminiert werden: die Ebenen der beiden Platten werden um 90° gedreht. Es entstehen dadurch in der einen horizontale, in der anderen vertikale Interferenzstreifen, deren Schnittpunkte die beobachteten Interferenzpunkte sind. Sie werden photographisch aufgenommen und auf der Teilmaschine gemessen. Von 9 Hg-Linien haben nur zwei keine Trabanten, die übrigen 2—8, die 0,005—0,02 $\mu\mu$ von den Hauptlinien abstehen. Die Übereinstimmung zwischen den Resultaten der verschiedenen Plattenkombinationen und die Übereinstimmung mit den Angaben anderer Forscher ist recht gut. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 1037—42. [7/12.* 1905.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Ambronn, *Über pleochroitische Silberkristalle und die Färbung mit Metallen.*

Vf. begründet mit neuen Tatsachen seine schon früher ausgesprochene Vermutung, daſs der bei der Färbung von pflanzlichen und tierischen Fasern mit Au- und Ag-Salzen auftretende, sehr starke Pleochroismus auf die Einlagerung der Metalle in ihren allotropen Modifikationen zurückzuführen ist. Von der Annahme ausgehend, daſs sich in dem sehr engen Raum der Mizellarinterstitien der mit Metallsalz behandelten Fasern oder Gelatinestreifen ein Reduktionsprozeſs abspielt, hat sich Vf. durch Aufeinanderpressen von zwei ebenen, gut gereinigten, mit $AgNO_3$-Lsg. versehenen Glasplättchen solch enge, mit Metallsalzlsg. gefüllte Räume geschaffen, die an den Stellen liegen, an denen die NEWTONschen Farbenringe in mehr oder weniger ausgedehnte, im auffallenden Licht schwarz erscheinende Flächen übergegangen sind u. eine nur noch wenige Millionstelmillimeter dicke Schicht zwischen den Glasplättchen andeuten. In der Tat entstehen innerhalb der äuſserst dünnen Flüssigkeitsschicht unter dem Einfluſs der Belichtung stark pleochroitische Kristalle, eine Form indigoblau-gelb, eine andere hellblau-rotviolett, deren Verhalten zu dem Schluſs drängt, daſs man es mit einer labilen, nicht im regulären, sondern vermutlich im rhombischen Kristallsystem kristallisierenden Form des Silbers zu tun hat, wiewohl nicht zu leugnen ist, daſs auch eine niedere Oxydationsstufe des Metalls vorliegen kann.

Ähnlich wie aus $AgNO_3$-Lsg. wurden auch aus $AuCl_3$-Lsg. zwischen Glasplatten nadelförmige, stark doppelbrechende Kristalle erhalten, die denselben Pleochroismus weinrot-blaugrün zeigen, wie er in den mit $AuCl_3$ behandelten Fasern auftritt. Zu erwähnen ist dann noch, daſs ebenso wie Silber und Gold auch Pt, Pd, Hg, Se u. As in Nesselfasern intensive Färbung und Pleochroismus hervorrufen. (Z. f. wiss. Mikrosk. **22**. 349—55. 14/12. [Sept.] 1905. Jena.) LEIMBACH.

A. J. J. Vandevelde u. **C. E. Wasteels**, *Untersuchungen über die metallische Substitution.* (*Dritte Mitteilung.*) Vff. setzen frühere Arbeiten (Bull. Acad. roy. Belgique **1902**. 795; **1904**. 331; C. **1903**. I. 489; **1904**. I. 1629) fort u. berichten ausführlich über den Einfluſs von Nichtelektrolyten, wie A. und Saccharose, von neutralen Elektrolyten, vor allem Na-, Mg- und Zn-Sulfaten und NaCl, und von sauren Elektrolyten, besonders H_2SO_4, auf die Substitution des Cu in Cu-Sulfat durch metallisches Zn. (Vergl. auch Bull. de la Soc. chim. de Belgique **18**. 279. 8. Vläm. Naturw. Med. Kongreſs 25/9. **1904**; C. **1905**. I. 214. 428.) Saccharose vermindert ebenso wie A. die Geschwindigkeit der Rk. wenigstens am Anfang, u. diese Geschwindigkeit nimmt ab, wie die Konzentration zunimmt. In fortgeschrittenerem Stadium der Rk., in dem Maſse, in dem das Cu aus der Lsg. verschwindet, wirkt das Zn bei Ggw. von Saccharose in gleicher Weise wie am Anfang, während bei Ggw. von A. in schwächster Konzentration die Gewichtsverminderung des Zn rascher erfolgt als in einfach wss. Lsg. In Fll. mit 3,75, 7,46, 11,19% A. läſst sich dies schon nach 24 Stunden beobachten. Die Wrkg. der Saccharose, die bei einer Konzentration von 10% manchmal wenig deutlich ist, erklärt sich leicht durch die Tatsache, daſs sie die Leitfähigkeit der Lsg. u. den Diffusionsfähigkeitskoeffizienten vermindert, was eine Verlangsamung der Rk. zur Folge hat. Auch der A. vermindert die Leitfähigkeit der Lsg. und damit die Reaktionsgeschwindigkeit, im späteren Verlauf der Rk. macht sich aber die Wrkg. des gebildeten basischen Zinksulfats in einer Beschleunigung der Substitution des Cu durch Zn bemerkbar. Eine Hypothese, die ERICSON AURÉN (Z. f. anorg. Ch. **1901**. 209) aus seinen Verss. über die Wrkg. organischer Substanzen auf die Rk. zwischen Zn u. HCl oder H_2SO_4 abgeleitet hat, wonach die Wrkg. von der Zahl der in der Lsg. anwesenden Moleküle abhängig ist, deckt sich für die von den Vff. untersuchten Fälle nicht mit der Wirklichkeit.

Der Einfluſs der verschiedenen untersuchten Salze macht sich bei allen Kon-

zentrationen in einer Vermehrung der Anfangsgeschwindigkeit geltend, die aber nicht jedesmal der Salzkonzentration proportional ist. Bei Anwendung von Na- u. Mg-Sulfat, die mit Zn- u. Cu-Sulfat ein gemeinsames Ion haben, wird das Maximum des Zn-Verlustes in der 7. und in der 6. Stunde bei einer mittleren Konzentration von 4,4 GV%, das Minimum bei einer niedersten Konzentration von 2,2 GV% erreicht, für längere Zeiträume ist der Zinkverlust am stärksten bei der schwächsten Konzentration, am schwächsten bei der stärksten Konzentration. Für NaCl verschiebt sich das Maximum des Zinkverlustes sehr rasch nach der höchsten Konzentration, um im weiteren Verlauf der Rk. zu der niedersten überzugehen. Für $ZnSO_4$, das sich auch im Verlauf der Substitution bildet, findet man das Maximum bei der höchsten Konzentration. Aus dem Gewicht der im Nd. vorhandenen Zn-Verbb. und des metallischen Zn geht hervor, daſs sowohl bei Ggw. von NaCl als von $ZnSO_4$ als Zusatz sich am Anfang der Rk. nur Zn-Hydroxyd bildet, und daſs sich erst nach einiger Zeit basische Zinksulfate bilden, deren Zus. sich mehr und mehr der Formel $ZnO + ZnSO_4$ nähert.

Wenn man die Wrkg. der H_2SO_4 allein mit der eines Gemisches der S. und $CuSO_4$ vergleicht, findet man, daſs die S. zu Beginn der Rk. eine beträchtlich beschleunigende Wrkg. auf den Ersatz des Cu durch Zn ausübt. Während in rein wss. Lsg. der Angriff auf das Zn allmählich sich steigert, ist er in schwefelsaurer Lsg. am Anfang stark beschleunigt, während er in den letzten Stadien nahezu konstant ist. Die Erklärung für dieses Verhalten finden Vff. darin, daſs sich basisches Zn-Sulfat besonders bildet, wenn sich das Cu langsam niederschlagen kann, wie in der wss. Lsg. In den sauren Lsgg. wird die Cu-Fällung beträchtlich beschleunigt, und selbst wenn die freie S. fast ganz verschwunden ist, ist die B. des basischen Sulfats stark reduziert, woraus dann notwendig folgt, daſs sich der Angriff auf das Zn in gleichem Maſse verlangsamen muſs. Bei Anwendung verschieden konz. H_2SO_4 hat sich gezeigt, daſs $^1/_{10}$- bis $^4/_{10}$-n. H_2SO_4 die B. basischen Zinksulfats, $2ZnO + ZnSO_4$ und $ZnO + ZnSO_4$, zuläſst, daſs $^2/_{10}$-n. H_2SO_4 die stärkste Zinkfällung liefert, während sich $^1/_{10}$-n. S. infolge ihrer geringen Konzentration weniger leicht in neutrales Salz umwandelt u. sich dadurch der B. von basischem Salz länger widersetzt, $^3/_{10}$- und $^4/_{10}$-n. SS. aber zwar rascher angreifen u. sich in Salz umwandeln, jedoch zu gleicher Zeit die Fällung des Cu beträchtlich beschleunigen. Während der letzten Stadien der Cu-Fällung wird die B. des basischen Salzes am stärksten. Zieht sich also die Cu-Fällung hinaus, so muſs der Zn-Nd. beträchtlich werden, bei rascher Cu-Fällung wird er gering. Die Cu-Fällung erfolgt proportional der Säurekonzentration. (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 461 bis 512. 14/10.* [26/6.] 1905. Gent. Privatlab.) LEIMBACH.

I. Bellucci und **N. Parravano**, *Über eine neue Reihe isomorpher Salze.* (Gaz. chim. ital. **35**. II. 509—18. — C. **1905**. I. 1632.) ROTH-Breslau.

Georges Charpy, *Gleichgewichtsdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen.* Es ist bekannt, daſs die Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegierungen eine verschiedene ist, je nachdem sie langsam oder rasch abgekühlt werden. Trotzdem fehlen systematische Verss. über langsame Abkühlung. Es ergab sich, daſs in Legierungen mit mehr als 2% C bei Abwesenheit von Si und Mn sich Graphit bei sehr langsamer Abkühlung abscheidet. Beim Beginn der Erstarrung scheiden sich stets Mischkristalle aus: das Eutektikum besteht bei grauem Eisen aus diesen Mischkristallen u. Graphit, bei weiſsem aus diesen u. Zementit. Schreckt man die gerade erstarrte M. schnell ab, so erhält man eine dementsprechende Legierung, kühlt man langsam, so treten weitere Veränderungen ein, indem die Mischkristalle je nachdem Zementit oder Graphit ausscheiden. Das Erstarren des Eutektikums Zementit-Mischkristalle

erfolgt bei 1050°, das des anderen etwa 10—15° höher. Man erhält je nach den Umständen eines der beiden, aber niemals beide nacheinander. Daher mufs das Roozeboomsche Diagramm etwas modifiziert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 948—51. [4/12.* 1905.].) Sackur.

Organische Chemie.

Mathias Joist und **Walter Löb**, *Pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes.* IV. *Das Verhalten des Perchloräthylens, Acetylchlorids, der Trichloressigsäure und des Bromoforms.* Der eine Vf. hat früher ausgeführt (Z. f. Elektrochemie **10**. 504; C. **1904**. II. 762), dafs die pyrogenen Zerss. uns Aufschlufs über die primär eintretenden Dissociationsvorgänge geben. Um das Versuchsmaterial zu vermehren, wurden die folgenden Verss. angestellt. Die zu untersuchenden Stoffe wurden in einen Glaskolben gebracht, in welchem sich ein elektrisch auf 700—850° zu erhitzender Pt-Draht befand, und das entstehende Gasgemisch wurde analysiert. Aus *Perchloräthylen* entsteht *Perchloräthan*, *Perchlorbenzol* und ein wenig freies Cl. *Acetylchlorid* zerfällt nach der Gleichung $2CH_3COCl = 2HCl + 2CO + C_2H_4$. Die Zers. entspricht der des Chlorals. *Trichloressigsäure* verhält sich jedoch ganz anders. Bei Ggw. von W., welches sich nicht vollständig ausschliefsen liefs, verläuft sie nach der Gleichung $2CCl_3COOH + H_2O = 3CO + CO_2 + 4HCl + Cl_2$. *Bromoform* zers. sich ähnlich wie Chlf., doch bedingt die verschiedene Beständigkeit der Br-, bezw. Cl-Derivate einige Unterschiede. Die betr. Br-Verbb. zerfallen nämlich leicht unter Br-Abspaltung. Perbromäthylen ist dagegen beständig. Ferner ist es bemerkenswert, dafs bei der Bromoformzers. in Ggw. von W. *Ameisensäure* entsteht, mit Chlf. dagegen CO. Die diese Rkk. bedingenden Derivate des Methylens verhalten sich also ganz verschieden, nämlich nach den Gleichungen:

$$CCl_2 + H_2O = CO + 2HCl,$$
$$CBr_2 + 2H_2O = HCOOH + 2HBr.$$

(Z. f. Elektrochemie **11**. 938—44. 15/12. [23/11.*] 1905. Bonn.) Sackur.

Joachim Biehringer, *Über Cetylphosphorsäure.* Bei der Dest. eines Gemisches von P_2O_5 und Cetylalkohol entsteht nach Dumas und Péligot (Ann. Chim. Phys. [2] **62**. 8) infolge W.-Abspaltung Ceten (vergl. dazu Elissafof, Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1176; Lasarenko, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 125). Tüttscheff (Jahresber. **1860**. 405) vermutet in dem bei der Dest. von Cetylalkohol mit PCl_5 verbleibenden sirupösen Rückstand die Ggw. einer Cetylphosphorsäure. — Durch 24-stdg. Kochen einer Lsg. von 25 Tln. Cetylalkohol in 100 Tln. absol. Ä. mit 15 Tln. P_2O_5 hat der Vf. die *Cetylphosphorsäure*, $C_{16}H_{33}O \cdot PO(OH)_2$, erhalten. Sehr hygroskopisches Kristallpulver, erweicht bei ca. 60°, F. 74°, ll. in Methylalkohol, A., Ä., Aceton, Chlf., Lg. — *Na-Salz.* Weifser, flockiger Nd. — *Li-Salz.* Weifses Pulver. Beide Salze sind in k. W. wl., reichlicher in der Wärme. — *Ferrisalz.* Gelbliche, voluminöse M., welche sich beim Aufbewahren in Form einer Paste entfärbt, beim Trocknen gelbrot wird. — *Pb-Salz.* Weifser Nd. — *Ag-Salz.* Weifse Flocken, die sich beim Stehen zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3974—77. 9/12. [27/11.] 1905. Braunschweig. Techn. Hochschule.) Schmidt.

Joseph Howard Mathews, *Die Beziehung zwischen elektrischem Leitvermögen, Dielektrisitätskonstante und chemischer Aktivität von einigen Flüssigkeiten (mit einer Bibliographie über Dielektrisitätskonstanten).* In Fortsetzung der Unterss. von Schlundt (The Journ. of Physical Chem. **5**. 157. 503; C. **1901**. I. 1135) und

KAHLENBERG (Z. f. physik. Ch. 46. 64; C. 1904. I. 362) werden Leitvermögen u. Dielektrizitätskonstante einiger organischer Lösungsmittel nach den Methoden von KOHLRAUSCH u. DRUDE untersucht. In *Allyl-* u. anderen *Senfölen* besitzen eine grofse Anzahl von organischen und anorganischen Stoffen ein gewisses, wenn auch geringes Leitvermögen. *Jod* löst sich in *Allylsenföl* unter Wärmeentw. reichlich auf, und die Lsg. leitet den Strom. Nach Auflösung einer abgewogenen Menge nimmt das Leitvermögen etwa $^1/_2$ Stunde lang zu und nimmt dann wieder ab. Schliefslich wurde ein annähernd konstanter Wert von $6{,}18 \cdot 10^{-4}$ erreicht, der auch bei weiterem Hinzufügen von Jod sich nicht änderte. Aus einer frisch bereiteten Lsg. von Jod wird dieses durch Schütteln mit einer wss. Lsg. von Thiosulfat entzogen; nach einiger Zeit wird diese Extraktion immer schwieriger und nahezu unmöglich. Ähnlich wie in Allylsenföl verhält sich Jod in *Phenylsenföl*, *Pyridin* und *Alkohol*. Im Gegensatz zu Phenylsenföl gibt Jod in *Phenylisocyanat* keine leitende Lsg. Entgegen der Theorie von BRÜHL ist also das O-haltige Lösungsmittel nicht dissociierend. AsJ_3 ist ll. in Senfölen bei 60°, die gesättigte Lsg. hat das Leitvermögen $1{,}4 \cdot 10^{-4}$. Das geschmolzene u. feste AsJ_3 selbst leitet den Strom nicht. Die Dielektrizitätskonstante von HCNS wurde nach manchen Schwierigkeiten zu 4,9 gefunden, während WALDEN u. andere Autoren einen sehr hohen Wert angenommen hatten. *Methylsilikat*, dargestellt aus $SiCl_4$ u. Methylalkohol, hat die Dielektrizitätskonstante 6,0 und ein Leitvermögen von $1{,}6 \cdot 10^{-6}$. $FeCl_3$ löst sich gut in ihm auf, die Lsg. hat das Leitvermögen $2{,}28 \cdot 10^{-4}$. Trichloressigsäure löst sich dagegen zu einer nicht leitenden Lsg. Die Dielektrizitätskonstante dieser Lsg. ist 10,3. Die Dielektrizitätskonstante von *Äthylsilikat* ist 4,10, die einer gesättigten Lsg. von Jod in ihm 4,25. Die Lsg. von Trichloressigsäure besitzt die Dielektrizitätskonstante 5,97, leitet den Strom nicht, greift aber metallisches Mg unter Entw. von H heftig an. Es wurde ferner eine Reihe von Dielektrizitätskonstanten von nicht leitenden Mischungen und Lsgg. bestimmt, ohne dafs eine bestimmte Gesetzmäfsig-

Amylnitrat	8,95	o-Kresol	5,65
Amylen	6,9	m-Kresol	4,95
Anilin	7,2	p-Kresol	5,48
Amylbenzoat	4,62	Methylbenzoat	6,25
Anisol	3,55	Monomethylanilin	5,3
Benzaldehyd	14,0	Menthon	8,78
Trichlorbenzol	7,4	Quecksilberdimethyl	2,45
Cymol	2,43	Monobromnaphtalin	4,5
Carvol	11,0	Nitrotoluol	20,3
Benzoylchlorid	18,6	Phenylacetat	6,40
Diamylamin	2,52	Phenetiden	7,2
Diäthylamin	3,7	Phenylhydrazin	5,7
Dibenzylamin	3,6	Pinakon	7,38
Diphenylmethan	2,5	Phenetol	4,47
Dipropylamin	2,9	Phenylisocyanat	8,77
Dimethylanilin	5,0	Chinolin	8,7
Dipenten	3,2	Safrol	2,52
Eugenol	6,0	Terpineol	3,7
Äthylcarbonat	2,8	Terpinen	2,7
Äthylendiamin	15,7	Zinnchlorid	2,0
Äthylbenzoat	5,6	Titanchlorid	2,73
Kresolmethyläther	3,47	m-Xylidin	4,9

keit gefunden wurde; HCl, welches selbst eine niedrige Konstante besitzt, erhöht oft den Wert der Konstanten des Lösungsmittels. Eine Lsg. von Trichloressigsäure

in *Nitrobenzol* hat trotz der hohen Dielektrizitätskonstante desselben (34) nur das geringe Leitvermögen von $1{,}40 \cdot 10^{-5}$, sie wirkt jedoch auf unedle Metalle, wie Na und Zn, sehr heftig ein. Ähnlich verhalten sich die Auflösungen anderer organischer SS. in Nitrobenzol gegen metallisches Mg. Es tritt also auch ohne elektrolytische Dissociation eine chemische Einw. ein. *Jodcyan* erhöht die Dielektrizitätskonstante von *Allylsenföl*. Geringe Mengen von W. erhöhen das Leitvermögen einer nichtleitenden Lsg. beträchtlich. Schliefslich wurden die Dielektrizitätskonstanten der in der Tabelle angegebenen Stoffe bestimmt.

Es gibt ebensoviel Ausnahmen wie Bestätigungen von der NERNST-THOMSONschen Regel. Zum Schluſs wird eine vollständige Zusammenstellung der Literatur über die Dielektrizitätskonstanten gegeben. (The Journ. of Physical Chem. **9**. 641 bis 681. Nov. [Juni] 1905. Phys.-chem. Lab. Univ. Wisconsin.) SACKUR.

James F. Norris, *Über die Einwirkung von Brom auf Trimethylamin.* Bei dieser Rk. haben REMSEN und NORRIS (Amer. Chem. J. **18**. 90; **20**. 51; C. **96**. I. 744; **98**. I. 560) ein Bromderivat erhalten, dem sie die Formel $(CH_3)_3N \cdot HBr \cdot Br$ gaben; bei einer Wiederholung dieser Verss. kamen HANTZSCH und GRAF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2154; C. **1905**. II. 256) jedoch zu einem Körper, dessen Eg.-Lsg. 2 Mol. KJ unter Jodabscheidung zers., und dem sie deshalb die Formel $(CH_3)_3NBr_2$ zusprachen. — Wie Vf. mitteilt, sind die beiden Substanzen nicht miteinander identisch; vielmehr ist der von HANTZSCH u. GRAF aus dem freien Amin und Brom gewonnene Körper vom F. 85—86° das primäre Prod. der Rk., die REMSEN-NORRISsche Verb. aber ein Umwandlungsprod. desselben. — Man erhält das Perbromid $(CH_3)_3N \cdot HBr \cdot Br$, wenn man trocknes Trimethylamin durch eisgekühltes, reines Brom leitet und, nachdem sich der zunächst entstehende Nd. wieder aufgel. hat, den Überschuſs des Halogens durch Evakuieren oder Erwärmen des Gefäſses entfernt. Das gleiche Präparat entsteht ferner durch gelindes Erhitzen von Trimethylaminbromhydrat mit Brom, bis sich die M. verflüssigt hat. Flache orange Nadeln aus Eg. + Ä.; F. 117—119°; unl. in CCl_4, Ä.; wl. in Chlf.; zll. in A., Eg.; wird von W. in ein schweres, rotes Öl verwandelt, das langsam in Lsg. geht. — Für die Formel $(CH_3)_3N \cdot HBr \cdot Br$ sprechen folgende Gründe: 1. Die soeben erwähnte B. aus dem Bromhydrat, bei welcher sich auch nicht eine Spur HBr entwickelt; 2. die Tatsache, daſs die Einw. des Halogens auf das freie Amin von einer partiellen Zerstörung des letzteren unter HBr-Entw. begleitet ist; 3. die Beobachtung, daſs nur die Hälfte des vorhandenen Broms auf KJ einwirkt. — Zum Schluſs macht Vf. darauf aufmerksam, daſs auch bei der Behandlung von p-Bromdimethylanilin mit Brom HANTZSCH u. GRAF lediglich Additionsprodd., JACKSON u. CLARKE (Amer. Chem. J. **34**. 261; C. **1905**. II. 1581) dagegen ausschlieſslich Substitutionsprodd. oder Perhaloide gewonnen haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3904—6. 9/12. [14/10.] 1905. Boston [Mass.]. SIMMONS-College.) STELZNER.

H. C. Biddle, *Die Umwandlung von Formhydroxamsäure in Knallsäure; Erwiderung an Herrn L. Wöhler.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs für die erfolgreiche Durchführung der Rk.:

$$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C : N \cdot O \cdot COCH_3 + 2AgNO_3 + H_2O = C : N \cdot OAg + CH_3 \cdot COOH + AgCl$$

striktes Innehalten der von ihm (LIEBIGs Ann. **310**. 19; C. **1900**. I. 172) gegebenen Vorschrift, im besonderen **24**-stdg. Digerieren des *Acetylformylchloridoxims* mit konz. wss. $AgNO_3$-Lsg. und Extrahieren des Nd. mit nicht allzuviel sd. W., unbedingt notwendig ist. — Der Mifserfolg WÖHLERs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1353; C. **1905**. I. 1371) ist vermutlich darauf zurückzuführen, daſs dieser die Rk. nur

5 Stdn. im Gange liefs und dann für die Extraktion des Nd. so viel W. anwandte, dafs die entstandene Menge Knallsilber in den Filtraten gel. blieb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3858—59. 9/12. [14/9.] 1905. Univ. von Kalifornien.) STELZNER.

Francis Ernest Francis, *Die Einwirkung von Stickstoffsulfid auf organische Substanzen.* IV. Teil. Stickstoffsulfid wirkt auf *Essigsäure* und *Propionsäure* bei deren Kpp. unter B. von SO_2, etwas Stickstoff und der entsprechenden *Amide* und *Diamide* ein. Daneben entsteht noch Ammoniumsulfat und freier Schwefel. Ähnlich ist die Einw. auf *Essigsäureanhydrid* und die *Essigsäurehaloide*. *Chlor-* und *Bromessigsäure* liefern Gemische ihrer *Amide* und *Diamide*, *Di-* und *Trichloressigsäure* nur deren *Amide*. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 258. 24/11. 1905.) POSNER.

Reginald Graham Durrant, *Grüne Kobaltverbindungen, dargestellt durch Einwirkung oxydierender Agensien.* Vf. beschreibt die Methoden, nach denen durch Oxydation von Kobaltosalzen bei Ggw. von Alkalisalzen der Essig-, Wein-, Citronen-, Oxal-, Milch-, Äpfel-, Bernstein- und Glykolsäure grüne Verbb. entstehen. Genau beschrieben wird ein grünes kristallinisches *Kaliumkobaltioxalat*. Analoge Ammoniumkobalti- und Calciumkobaltioxalate existieren ebenfalls. Die Verbb. enthalten alle höchst wahrscheinlich den Kern $>Co\cdot O\cdot Co<$. Das Oxalat hat demnach die Formel I., das Carbonat die Formel II.

I.

$$\begin{matrix} KOOC\cdot C(OH)_2O \\ KOOC\cdot C(OH)_2O \end{matrix}\!\!>Co\cdot O\cdot Co<\!\!\begin{matrix} OC(OH)_2\cdot COOK \\ OC(OH)_2\cdot COOK \end{matrix}$$

II.

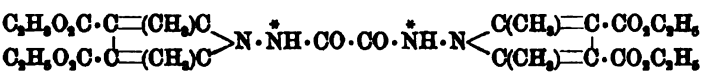
$$\begin{matrix} KOOCO \\ KOOCO \end{matrix}\!\!>Co\cdot O\cdot Co<\!\!\begin{matrix} OCOOK \\ OCOOK \end{matrix}$$

Die grüne Farbe dieser Verbb. beruht auf der Beständigkeit des Komplexes $Co\cdot O\cdot Co$. Die Differenzen der Farbe und der Absorbtionspektra der verschiedenen grünen Lsgg. beruht wahrscheinlich auf der verschiedenen Association der Carboxylgruppen an diesem Kern. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 251. 24/11. 1905.) POSNER.

Douglas Anderson Bowack u. **Arthur Lapworth**, *Hydrisinohaloide aus der Oxalsäure.* Alle Azoverbb. des Acetessigesters, die von den Vff. untersucht worden sind, werden durch Behandlung mit Brom oder Chlor in *Hydrisinohaloide* von der allgemeinen Formel Cl [oder Br] $C(COOC_2H_5):N\cdot NHX$ (vgl. J. Chem. Soc. London **83**. 1114; C. **1903**. II. 790) umgewandelt. (Die Bezeichnung „*Hydrisino*“ für Verbb. mit der *Gruppe* $-NH\cdot N=$ ist analog „Imino“ gebildet.) Das Halogenatom in diesen Verbb. ist aufser in alkal. Lsg. sehr schwierig zu entfernen. Mit wss. NH_3 wird das Halogen durch NH_2 ersetzt, bei langer Einw. auch die Äthoxylgruppe. Die entstehenden Verbb. $NH_2\cdot C(COOC_2H_5):N\cdot NHX$ u. $NH_2\cdot C(CONH_2):N\cdot NHX$ sind gelb und schwach basisch. Die ersteren können in die entsprechenden Carbonsäuren übergeführt werden, und diese verlieren beim Erhitzen CO_2. Mit Alkalihydroxyd oder -carbonat reagieren die Hydrizinohaloide schnell unter B. von Kondensationsprodukten, die wahrscheinlich *Dihydrotetrasin*derivate von der Formel $C_2H_5OOC\cdot C<\!\!\begin{matrix} N\cdot NX \\ NX\cdot N \end{matrix}\!\!>C\cdot COOC_2H_5$ sind. Dieselben bilden tiefrote Kristalle mit blauem Reflex. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 257. 24/11. 1905.) POSNER.

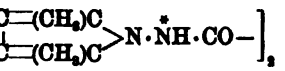
Carl Bülow, *Kondensationsprodukte des Oxalsäuredihydrasids* (I. Mitteil.). Die Einw. von Hydrazin auf *Diacetbernsteinsäureester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot(CH_2\cdot CO)\cdot CH\cdot CO_2C_2H_5$, führt in essigsaurer Lsg. fast quantitativ zum Dimethyl-2,5-amino-1-pyrrol-3,4-dicarbonsäureester, und ganz analog wirken Hydrazide von Monocarbonsäuren auf die 1,4-Diketone ein (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4320; C. **1903**. I. 335). — Auch das *Oxalsäuredihydrasid*, $NH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ (CURTIUS,

SCHÖFER, SCHWANN, J. f. pr. Chem. [2] **51**. 194) zeigt ein ähnliches Verhalten: Der



I.

hierbei entstehende Oxamidbis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester (I.) liefert beim Verseifen das Oxamidbis-2,5-dimethylpyrrol (II.), das man jedoch bequemer aus Oxaldihydrazid und Acetonylaceton synthetisiert. — Gegen verd. KOH verhalten sich die neuen Präparate wie die



II.

N-Ureïdo-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2369; C. **1905**. II. 458): Die mit * bezeichneten H-Atome der Imidgruppen sind, ähnlich wie in Säureaniliden und -hydraziden, durch Metalle unter B. von hydrolytisch weitgehend gespaltenen Salzen ersetzbar; während aber die Säureanilide und -hydrazide durch sd. Ätzalkalien verhältnismäfsig leicht verseift werden, sind die *N*-Acylaminopyrrolderivate selbst gegen längeres Kochen mit 10%ig. KOH kaum empfindlich. — Der *N-Oxamidbis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester* (I.) entsteht recht glatt bei 1-stdg. Kochen von Oxalhydrazid mit Diacetbernsteinsäureester, Eg. u. W. Kristallpulver; F. 291—293°; wl., aufser in h. Eg. und Nitrobenzol; aus der alkal. Lsg. durch CO_2 fällbar. — Schüttelt man *Acetonylaceton* mit Eg. und Oxalhydrazid, so scheidet sich eine feste Substanz (Hydrazon?) ab; erhitzt man nunmehr rasch zum Sieden, so bildet sich eine Lsg., die alsbald das *N-Oxamidbis-2,5-dimethylpyrrol* (II.) in Blättchen ausfallen läfst. Die in Aceton, A., Essigester gut l., in Eg. und Bzl. wl., in W. und Lg. fast unl. Substanz wird aus der Lsg. in verd. KOH durch CO_2 gefällt; sie zeigt die Pyrrolrk. und gibt mit Phenanthren, Eg. und kons. H_2SO_4 (LAUBENHEIMERsche Rk.) eine bordeauxrote Färbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3914—17. 9/12. [24/11.] 1905. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Hermann Grossmann u. Heinz Pötter, *Über den Einfluſs der Konzentration und der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch-aktiver Verbindungen.* (II. Mitteilung.) Die starke Beeinflussung des Drehungsvermögens der Wein- und Äpfelsäure auf Zusatz von neutralen und sauren Salzen der Molybdän- und Wolframsäure, auf die zuerst GERNEZ hinwies, ist wie die Unterss. von A. ROSENHEIM u. H. ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 707; C. **1900**. I. 802) von H. ITZIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2391; C. **1900**. I. 461) zeigen, auf die B. eigentümlicher Komplexverbb. zurückzuführen. Beim Zusatz von neutralem Natriummolybdat zu Äpfelsäure liegt nach GERNEZ (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 769; C. **1890**. I. 17) ein Maximalpunkt der Rechtsdrehung bei dem Molekularverhältnis 1 Mol. $C_4H_6O_5$: 1 Mol. Na_2MoO_4; bei weiterem Zusatz sinkt jedoch die Drehung. Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu geben, stellten Vff. eingehende Unterss. über die eigenartigen Maximal- u. Umkehrpunkte zunächst der *Molybdän-* und *Wolframtartrate*, mit Variierung der Konzentration und der Temperatur, an. Eine annähernde Konstanz der Werte für die spez. Drehung mit steigender Verdünnung konnte nur bei einigermafsen stabilen Komplexen erwartet werden; im entgegengesetzten Falle mufste man auf eine Spaltung des Komplexes schliefsen. Die Unters. wurde bisher nur mit Na-Licht angestellt. — *Natriummolybdänyltartrat*, $Na_2MoO_4 + C_4H_6O_6 = Na_2(MoO_2)C_4H_4O_6 + H_2O$. Wird neutrales Natriummolybdat in steigenden Mengen zu Weinsäure gegeben, so erreicht man das Maximum der Drehung bei dem Verhältnis 1 Mol. $C_4H_6O_6$: 1 Mol. Na_2MoO_4. — Die gleiche Verb. entsteht durch Auflösung von MoO_3 in neutraler Natriumtartratlsg., resp. Zusammenbringung von $Na_2Mo_2O_7$ (1 Mol.) mit $NaHC_4H_4O_6$ (2 Mol.), wobei beide swl.

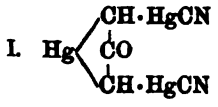
Salze zusammen sich glatt lösen u. die Komplexverb. bilden. — Die Abnahme der molekularen Drehung ist bei 20° von $^1/_1$- zur $^1/_2$- u. $^1/_4$-n. Lsg. stetig, aber gering; in der $^1/_{64}$-n. Lsg. ist die auf $C_4H_4O_6$ berechnete Drehung schon um 40%, in der folgenden Verdünnung nahezu 50% der Anfangsdrehung gesunken. Aber auch in dieser stark verd. Lsg. ist der Wert $[M]_D$ noch fast achtmal so groſs als bei den gewöhnlichen Tartraten. Bei der n. Lsg. sinkt die spez. Drehung von 20—90° ca. um $6^1/_2$%, bei $^1/_2$-n. um 8%, bei $^1/_4$-n. um 10%, bei weiteren Verdünnungen entsprechend stärker. Es tritt also bei steigender Verdünnung und steigender Temperatur ein sehr erheblicher hydrolytischer Zerfall der komplexen Anionen des Salzes in Bimolybdat u. Bitartrat ein. Dem Komplex wäre folgende Formel zuzuschreiben:

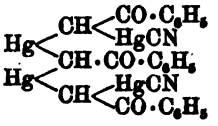
$$NaOOC\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COO\cdot MoO_2\cdot ONa.$$

Natriumwolframyltartrat, $Na_2WO_4 + C_4H_6O_6 = Na_2(NO_2)C_4H_4O_6 + H_2O$. B. durch Zusammenbringen von 1 Mol. Na_2WO_4 mit 1 Mol. $C_4H_4O_6$. — Die Abnahme der spes. Drehung ist bei steigender Verdünnung u. Temperatur erheblich schwächer als bei dem Molybdat, nimmt aber stetig zu, und auch in sehr verd. Lsg. ist das Salz noch weit davon entfernt, vollkommen in optisch unwirksames Biwolframat und schwach aktives Bitartrat gespalten zu sein. Das Verhalten des Salzes steht mit der Konstitutionsformel, wonach Anlagerung des Wolframats an der CO-Gruppe angenommen wird, in guter Übereinstimmung. — *Kaliummolybdänylbitartrat*, $MoO_2\cdot(C_4H_4O_6K_2)_2$. Darst. der Lsg. des Salzes durch Kochen von 1 Mol. Molybdänsäure mit 2 Mol. Kaliumbitartrat in Lsg. Sowohl steigende Verdünnung als auch Erhöhung der Temperatur üben wenig Einfluſs auf die Stabilität des Komplexes. — *Natriumwolframylbitartrat*, $WO_2(C_4H_4O_6Na)_2$. Bei der Darst. dieses Salzes in Lsg. kamen 1 Mol. $C_4H_6O_6$ auf $^1/_2$ Mol. Na_2WO_4. Fortschreitende Verdünnung bewirkt nur ein schwaches Steigen von $[\alpha]_D$. Mit Erhöhung der Temperatur beginnt die Drehung ebenfalls zuerst in allen Konzentrationen zu steigen; es tritt jedoch bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum auf, und die Drehung fällt bei weiterer Erhöhung der Temperatur wieder. Je verdünnter die Lsg., desto tiefer liegt die Temperatur des Maximums: in $^1/_2$-n. Lsg. bei 70°; in $^1/_4$-n. Lsg. bei 60°; in $^1/_8$-n. Lsg. bei 50°, in $^1/_{16}$-n. Lsg. bei 40°. Die Zunahme der Drehung bis zum Maximum wird mit fortschreitender Verdünnung schwächer, die nach Erreichung des Maximalpunktes eintretende Abnahme bedeutend stärker. Bezüglich der Erklärung dieses Verhaltens cf. Original. — *Natriumdimolybdänyltartrat*, $C_4H_4O_6(MoO_2\cdot ONa)_2$. Kocht man Natriummolybdat (1 Mol.) mit 1 Mol. MoO_3 und fügt 1 Mol. Weinsäure hinzu, so kann man in der Lsg. das Bestehen eines Dimolybdäntartrats von der Formel: $NaO\cdot MoO_2\cdot OOC\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COO\cdot MoO_2\cdot ONa$ annehmen. Die ungemein groſse Molekulardrehung (in n. Lsg. fast der 22-fache Wert der Drehung des Weinsäureions) erleidet sowohl bei zunehmender Verdünnung als auch bei steigender Temperatur eine sehr starke Abnahme. In $^1/_{32}$-n. Lsg. beträgt $[M]_D$ die Hälfte des Wertes in $^1/_2$-n. Lsg. Ebenso stark ist der Temperatureinfluſs. Die hydrolytische Spaltung in $Na_2Mo_2O_7$ u. $C_4H_6O_6$ geht bei diesem Salz bedeutend weiter als beim einfachen Molybdänyltartrat. — *1-Weinsäure + 2-Natriumwolframat.* Nach GERNEZ sinkt die spezifische Drehung der Weinsäure nach dem bei $C_4H_6O_6 + 1Na_2WO_4$ erreichten Maximalpunkt auf weiterem Zusatz von Na_2WO_4 ziemlich stark (C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 1527; C. **88**. 964). Die Beobachtungen der Verfasser stimmen mit denen von GERNEZ gut überein. Wahrscheinlich beeinfluſst das zweite Mol. Na_2WO_4 die Drehung des Salzes dadurch, daſs es die Dissociation zurückdrängt, wodurch die Drehung sinkt. Für diese Auffassung spricht, daſs die Werte einander um so näher kommen, je verdünnter die Lsgg. des Salzes 1 : 2 sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3874—91. 9/12. 1905. Berlin. Münster i/W. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Wolff, *Über einige Mineralverbindungen, die die Rolle der Malzdiastase spielen können.* Unterwirft man möglichst reine *Stärke* der Wrkg. eines Oxydationsmittels (25 g Stärke werden z. B. in der Kälte 1½—2 Stdn. mit 50 ccm einer 1‰ig. Kaliumpermanganatlsg., die 10—15% H_2SO_4 oder 6—7% HCl enthält, behandelt, dann mit W. gewaschen und bei 30° getrocknet, so erhält der Stärkekleister — ohne Änderung der sonstigen Eigenschaften — die Fähigkeit, bei Berührung von einer minimalen Menge Substanz basischer Natur (Ammoniak, Oxyde und Carbonate von Alkalien und alkal. Erden, sekundäre Phosphate) gegen 70° sofort zu verflüssigen. Ebenso wirkt gewöhnliches W. infolge der darin enthaltenen Erdalkalicarbonate. Im Gegenteil üben unter denselben Verhältnissen SS., neutrale Salze, saure Phosphate keinerlei Wrkg. auf den Kleister aus. — Die verflüssigende Wrkg. der erwähnten Substanzen ist in der Kälte fast Null, sie nimmt mit der Temperatur schnell zu und erreicht ihr Maximum bei 70—75°. — Sich selbst überlassen, nimmt der verflüssigte Kleister bei gewöhnlicher Temperatur langsam eine klebrige Beschaffenheit an, um in der Kälte sich wieder zu lösen. Je energischer die vorhergehende Oxydation der Stärke war, um so langsamer bildet sich die Gallerte (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1403; C. **1905**. II. 121). (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1046—48. [11/12. 1905.*].) RONA.

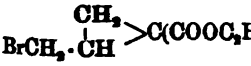
James Ernest Marsh u. **Robert de Jersey Fleming-Struthers**, *Kondensation von Ketonen mit Quecksilbercyanid.* Wenn man zu einer Lsg. von Quecksilbercyanid in wss. Sodalsg. *Aceton* zufügt, entsteht ein weißer Nd. einer *Verbindung* $Hg_3C_9H_9ON_2$, die unl. in W. und A., aber l. in Aceton ist. Die beste Ausbeute entsteht aus 1 Mol. Aceton auf 15 Mol. Cyanid. Die Verb. hat wahrscheinlich die Konstitution I. Sie entsteht auch in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumäthylat oder in Methylalkohol. Sie wird von HCl unter B. von Aceton und HCy und von KCy-Lsg. unter B. von Aceton zers. Von konz. H_2SO_4 wird sie langsam angegriffen unter B. einer neuen Verb. *Acetophenon* liefert eine ähnliche *Verb.*

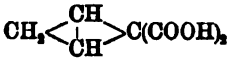
I. 

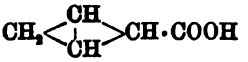
II. 

$Hg_4C_{29}H_{18}O_2N_2$ von der Konstitution II. Diese Rk. scheint beschränkt zu sein auf Ketone, die die Gruppe $CO \cdot CH_3$ besitzen; da Diäthylketon, Benzophenon, Menthon und Kampfer keine Ndd. geben. Dagegen entstehen solche auch aus Acetessigester, Diphenylmethylketon, Malonester u. Isobernsteinsäureester. Aldehyde reduzieren im allgemeinen das Quecksilbercyanid. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 248. 24/11. 1905.) POSNER.

William Henry Perkin jun. und **John Lionel Simonsen**, *Die synthetische Bildung von Ringen mit Brückenbindungen.* II. Teil. *Einige Derivate des Dicyklobutans.* Wenn man 1 Mol. Natriummalonester mit Tribrompropan, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, erwärmt, so entsteht ein *Ester* $C_{10}H_{16}O_4Br$ (I.), Kp_{20}. 154°. Durch Verseifung mit alkoh. KOH erhält man aus diesem Ester eine kristallinische *Säure* $C_4H_4C(COOH)_2$, F. 139°, dieselbe wird von Permanganat nur langsam oxydiert und

I. 

II. 

III. 

entfärbt eine Lsg. von Brom in Chlf. nicht. Die Lsg. in Soda wird durch Kochen mit Natriumamalgam nicht reduziert, und bei der Behandlung mit unterbromiger S. liefert sie eine *Hydroxysäure*, $C_4H_5(OH)(COOH)_2$, vom F. 150°. Von A. und H_2SO_4

wird sie leicht verestert und liefert den *Ester* $C_4H_4(COOC_2H_5)_2$ vom Kp_{22}. 129°. Beim Erhitzen liefert die S. unter CO_2-Abspaltung die entsprechende einbasische *Säure* $C_4H_5 \cdot COOH$ vom F. 57°, deren *Ester* $C_4H_5 \cdot COOC_2H_5$ den Kp_{765}. 160—161° zeigt. Die alkal. Lsg. der einbasischen S. wird beim Kochen mit Natriumamalgam nicht reduziert; sie entfärbt Brom nicht und liefert mit unterbromiger oder unterjodiger S. ein *Dihydrobromid*, $C_4H_7Br_2 \cdot COOH$ (F. 53°) oder *Dihydrojodid*, $C_4H_7J_2 \cdot COOH$ (F. 90°). Diese und andere Eigenschaften zeigen, daſs die SS. $C_4H_4(COOH)_2$ und $C_4H_5 \cdot COOH$ Dicyklobutanderivate sind und die Formeln II. u. III. besitzen. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 256—57. 24/11. 1905.) POSNER.

K. Brand, *Die partielle Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege.* (I. Mitteilung.) Nach ELBS und seinen Schülern (ELBS, Übungsbeispiele etc., Halle, **1902**; HABER u. SCHMIDT, Z. f. physik. Ch. **32**. 271; C. **1900**. I. 591) liefern aromatische Mononitroverb. bei der elektrochemischen Reduktion in schwach saurer Lsg. Amine, in stark saurer Lsg. Arylhydroxylamine, bezw. ihre Umlagerungsprodd., p-Aminophenole. In stark alkal. Lsg. entstehen durch Einw. der Nitrosoverbb auf die Hydrolylaminderivate Azoxyverbb., die einer weiteren Reduktion zu Hydrazo-, bezw. Azoverbb. unterliegen. Abweichend von diesem Schema geben nach ELBS (Z. f. Elektroch. **7**. 134; C. **1900**. II. 849) o- und p-Nitrophenole und o- und p-Nitroaniline auch in alkal. Lsg. die entsprechenden Aminoderivate. Dinitro- und Polynitroverbb. geben bei der elektochemischen Reduktion in saurer Lösung unter Umwandlung einer oder mehrerer Nitrogruppen fast ausschlieſslich Aminoderivate (ELBS, J. f. pr. Chem. [2] **43**. 39; GATTERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1847; C. **93**. II. 434; WEYPRECHT, Dissert. Gieſsen **1902**; BOEHRINGER, DRP. 116942. 117009; C. **1901**. I. 150. 240.) Reduktionen von Polynitroverbb. in alkal. Lsg. haben bisher zu keinem günstigen Resultate geführt.

I. Bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols in alkal. Lsg. nach dem ELBSschen Verf. bedeckte sich die Kathode mit einem festhaftenden Überzuge von Kondensationsprodd., so daſs diese Methode nicht verwendbar war. — Wurde die Kathodenflüssigkeit durch Zutropfen von Essigsäure annähernd neutral gehalten, so erhielt der Vf. neben *m-Dinitroazoxybenzol* geringe Mengen *m-Nitrophenylhydroxylamin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot OH$. Reichlicher bildete sich diese Verb. nach dem vom Vf. kürzlich angegebenen Verff. (Ber. Dtsch. chem. Ges **38**. 3076; C. **1905**. II. 1242) durch Reduktion einer h. Lsg. von 25 g m-Dinitrobenzol und 20 g Na-Acetat in 250 ccm A., 10 ccm Eg u. 50 ccm W. Als Kathode wurde statt eines Ni-Netzes ein solches von Ag benutzt. Als Anodenflüssigkeit diente 20%ig. H_2SO_4. Es wurde bei 8 bis 10 Volt Spannung mit 10—12 Amp. gearbeitet, und der Strom 980—1000 Ampèreminuten eingeleitet. Nach dem Abdest. des A. wurde das Hydroxylamin zum Teil als ein schnell erstarrendes Öl, zum Teil aus der hinterbleibenden Lsg. durch Aussalzen und Abkühlen kristallinisch gewonnen. Derbe, gelbe Kristalle aus wenig h. Bzl.; F. 118—119°; ll. in A., Ä., Aceton und h. Bzl., wl. in k. W. und k. Bzl.; wird durch NaOH, Na_2CO_3 und NH_3 unter vorübergehender Blauviolett-, bezw. Braunfärbung verändert; es reduziert $AgNO_3$ und FEHLINGsche Lsg. — Die von WOHL (DRP. 84138) als m-Nitrophenylhydroxylamin vom F. 178° beschriebene Verb. hat sich als ein Umwandlungsprod. desselben herausgestellt, über das demnächst berichtet werden soll. — Eine Lsg. des Nitrophenylhydroxylamins in wenig A. gab mit $FeCl_3$-Lsg. *m-Nitronitrosobenzol* vom F. 90—91°, $C_6H_4(NO) \cdot NO_2$ (ALWAY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2530; C. **1903**. II. 491; BAMBERGER u. HÜBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3806; C. **1904**. I. 16). — Beim Erwärmen von 5 g m-Nitrophenylhydroxylamin mit 20—30 ccm 60%ig. H_2SO_4 entstand das *o-Nitro-p-aminophenol* vom F. 126—128°, $C_6H_3(OH)(NO_2) \cdot NH_2$ (FRIEDLÄNDER und ZEITLIN (Ber. Dtsch.

chem. Ges. **27**. 196; C. **1904**. I. 467; KEHRMANN u. IDZKOWSKA, Ber. Dsch. chem. Ges. **32**. 1066; C. **99**. I. 1112.)

II. Die elektrochemische Reduktion des m-Dinitrobenzols in alkal. Lsg. gelang dem Vf. durch Verwendung von Hg als Kathode u. konz. Na_2CO_3-Lsg. als Anodenflüssigkeit. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer sd. h. Lsg. von 50 g m-Dinitrobenzol und 30 g Na-Acetat in 300 ccm A., 250 g Essigester und 150 ccm W. und schied während des Stromdurchganges das *m-Dinitroazoxybenzol*, $C_{12}H_8N_4O_5$ (KLINGER, PITSCHKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2552) ab, welches aus h. konz. Ameisensäure in feinen Nadeln vom F. 146,5° kristallisierte. — Bei 4-stdg. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 ging es in das *m-Dinitroazyoxybenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_4N : N \cdot C_6H_3(OH) \cdot NO_2$ (KLINGER u. PITSCHKE, l. c.) über.

III. Die Reduktion des m-Dinitrobenzol zum *m-Nitranilin*, $C_6H_4(NO_2) \cdot NH_2$, erfolgte zweckmäßig in stark saurer Lsg. Als Kathodenflüssigkeit wurde eine h. Lsg. von 20 g der Dinitroverb. und 5 g $CuCl_2$ in 200 ccm A. u. 100 ccm konz. HCl, als Anodenflüssigkeit 20%ig. H_2SO_4, als Kathode ein Cu-Netz, als Anode ein Bleicylinder benutzt und bei 10 Volt Spannung mit 15 Amp. gearbeitet. Indentifiziert wurde das *m-Nitranilin* durch seinen F. 114° und seine *Acetylverb.* (F. 150°). — Nach der unter I. angegebenen Versuchsanordnung wurde beim Einleiten der für die B. des Nitranilin erforderlichen Strommenge auch bei Ggw. von $CuCl_2$ u. $SnCl_2$ im wesentlichen beide Nitrogruppen angegriffen; das gleiche ist beim Arbeiten nach den BOEHRINGERschen Patenten der Fall. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4006—15. 9/12. [27/11.] 1905. Gießen. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

R. Wedekind und **R. Fröhlich**, *Über die Aktivierung der Isobutylbenzylphenylmethylammoniumbase* (XXI. Mitteil. über das asymm. Stickstoffatom; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3438; C. **1905**. II. 1529). Nachdem Versa., *i*-Butyljodid an Methylbenzylanilin zu addieren, fehlgeschlagen waren, konnte durch Vermischen von Methylisobutylanilin mit Benzyljodid unter Kühlung das gesuchte *r-Methylisobutylphenylbenzylammoniumjodid*, $(CH_3)(C_4H_9)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot J$, in guter Ausbeute gewonnen werden. Sechsseitige Prismen aus A. + Ä.; zers. sich bei 130—131°. — Mit Benzylbromid ließ sich das zugehörige *r-Bromid*, $C_{18}H_{24}NBr$, ganz analog darstellen; mkr. Prismen aus wenig A. + Ä.; zers. sich bei 167°; weit leichter l. als das Jodid. — Mit dem Ag-Salz der *d*-Kampfersulfonsäure setzen sich das Jodid und Bromid in sd. Essigester + etwas A. zum entsprechenden *d-Kampfersulfonat*, $C_{28}H_{39}O_4NS$, um. Stäbchen; F. 168°; im Gegensatz zum früher beschriebenen Propylderivat ließ sich dieses Salz durch wiederholtes Umlösen aus Essigester nicht spalten; auch durch fraktionierte Kristallisation aus Methylformiat konnte nur eine geringe Vermehrung des Drehwertes erreicht werden: Das $[\alpha]_D$ (in W. von 25°) stieg hierbei von +10,54° auf +11,11° und das $[M]_D$ von +51,14° auf +53,89°. — Dagegen gab auch hier (allerdings nicht so glatt wie in der Propylreihe) das *d-Bromkampfersulfonat*, $C_{28}H_{39}O_4NBrS$ (stark hygroskopische, zu Warzen gruppierte Kriställchen aus Äthylacetat + wenig A.; zers. sich bei 165°), das gewünschte Resultat. — Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigester + A. veränderte sich das Drehungsvermögen (in W. von 25° bestimmt) wie folgt:

	Fraktion I.	II.	III.	IV.	V.
$[\alpha]_D$	+ 45,55°	+ 27,72°	+13,55°	+ 3,93°	—1,55°
$[M]_D$	+256°	+156°	+76,42°	+21,89°	—8,78°.

Aus der Molekularrotation der letzten Fraktion, deren F. ebenfalls bei 165° lag, berechnet sich die gleiche Konstante des aktiven Kations zu —279° (wie JONES den Vff. brieflich mitteilte, läßt sich dieser Wert bei weiter fortgesetzter Kristallisation auf —327° erhöhen). — Das leichter l. Salz der *d*-Base sammelt sich in den Mutter-

laugen an, doch sind die Unterschiede in der Löslichkeit der beiden *d*-Bromkampfersulfonate relativ so gering, daſs die *d*-Base wohl nur mit Hilfe des *l*-Bromkampfersulfonats zugänglich sein wird. — Die Fraktion V. des *d*-Bromkampfersulfonats der *l*-Base wurde in wenig W. gel. und mit konz. KJ-Lsg. gefällt; das so erhaltene *Jodid der l-Base* zers. sich, zweimal in diffusem Licht aus A. umkristallisiert, bei 130—131°; sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ (in absol. A. von 25°) war = —91,59° ($[M]_D$ = —349°) und sank beim Lösen der Substanz in Chlf. schnell auf —78,26° ($[M]_D$ = —298°); nach 1-stdg. Stehen der Chlf.-Lsg. in diffusem Tageslicht war das $[M]_D$ sogar schon auf —66,26° zurückgegangen — die *Autoracemisation* der aktiven N-Verb. vollzieht sich demgemäſs auch hier in Chlf.-Lsg. besonders rasch.

Wie die folgende Übersicht erkennen läſst, tritt beim Ersatz des am N befindlichen H-Atoms im Methylphenylbenzylammoniumjodid durch die homologen u. isomeren Alkyle keine gesetzmäſsig verlaufende Änderung in der Molekularrotation der aktiven Jodide zutage:

	Äthyl-	Propyl-	Isopropyl-	Allyl-	Isobutyl-	Isoamyl-
	(methylphenylbenzylammoniumjodid)					
$[M]_D$ . . .	30°	354°	428°	206,4°	349°	478°.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3933—38. 9/12. [28/11.] 1905. Tübingen (Riga). Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

Humphrey Owen Jones, *Die Stereoisomerie substituierter Ammoniumverbindungen.* (J. Chem. Soc. London **87**. 1721—35. Nov. 1905. Cambridge. Univ. Chem. Lab. — C. **1905**. II. 1726.) POSNER.

Ph. Barbier und **P. Sisley**, *Über eine neue Darstellungsweise des p-Diaminodiphenylamins.* Die neue Bildungsweise des p-Diaminodiphenylamins besteht in einer Semidinumlagerung des p-Aminoazobenzols. Man trägt 23,5 g fein pulverisiertes p-Aminoazobenzolchlorhydrat in 350—400 ccm einer gesättigten wss. SO_2-Lsg. ein, setzt nach u. nach 15 g Zinkstaub hinzu, gieſst die M. nach eingetretener Entfärbung in 100 g 50%ig. H_2SO_4, kocht auf und stellt zur Kristallisation bei Seite. — In analoger Weise liefert Aminoazo-o-toluol das *p-Diaminoditolylamin*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1232—34. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

James Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Siliciumverbindungen. IX. Teil. Bromierung des Silicophenylimids und -amids und Bildung einer Verbindung mit der Gruppe (SiN)".* Vf. hat früher gezeigt, daſs man *Silikophenylamid*, $Si(NHC_6H_5)_4$, zum *Silicotriphenylguanidin* u. schlieſslich zum *Silicodiphenylimid*, $Si(NC_6H_5)_2$, gelangen kann. Letzteres ist isomer mit dem noch unbekannten Silicocyanamid, $SiN \cdot N(C_6H_5)_2$. Vf. untersuchte nun die Einw. von Brom auf das Diimid oder indirekt auf das Silicophenylamid in der Hoffnung, zu einer Verb. zu gelangen, die die der Cyangruppe entsprechende Gruppe SiN enthält. Das Diimid verbindet sich in der Kälte in Bzl.-Lsg. mit 2 Atomen Brom zu der *Verb.* $Si(NC_6H_5)_2Br_2$. Erwärmt man diese Verb. mit überschüssigem Brom in Bzl., so werden die Anilinreste angegriffen, und es entstehen untrennbare Gemische. Besser läſst sich die Bromierung des Silicophenylamids studieren. 1 Mol. Silicotetraphenylamid reagiert in Bzl. stets mit 6 Atomen Brom, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird. Es entsteht unter Verschwinden der Bromfärbung ein Nd. von Anilin- und Bromanilinbromhydraten. Diese Rk. läſst sich jedoch in drei Phasen zerlegen. Zuerst bewirken 2 Atome Brom die Abspaltung eines Anilinrestes in Form des Bromhydrats, das sich ausscheidet, während in der Lsg. das *substituierte Guanidin*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N : Si(NHC_6H_5)_2$, bleibt. In der zweiten Phase wird in ähnlicher Weise ein zweiter

Anilinrest abgespalten, und es bleibt ein l. *disubstituiertes Diimid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N : Si : N \cdot C_6H_4 \cdot Br$, übrig. Diese Verb. scheint nicht wie das unsubstituierte Diimid Additionsverbb. zu liefern. In dritter Phase wechselt die Rk. mit der Verdünnung. Die Hauptrk. ist jedoch die Abspaltung eines dritten Anilinrestes unter B. der *Verb.* $SiN \cdot C_6H_3Br_2$. Daneben entstehen in wechselnden Mengen die *Verbb.* $Br \cdot C_6H_4 \cdot N : Si : N \cdot C_6H_3Br_2$ und $Br_2C_6H_3 \cdot N : Si : N \cdot C_6H_3Br_2$. Das Nitril bildet eine dunkle, glasige M. vom F. ca. 60°. In Ä. wird es unter 5° unzers. gelöst, von W. und A. zers. Mit überschüssigem Brom liefert es Siliciumbromid, HBr und hochsubstituierte Bromaniline. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 249—50. 24/11. 1905.) POSNER.

E. Cobet, *Löslichkeit der Pikrinsäure.* Pikrinsäure, welche sonst nur mit Schwierigkeit in Äther in Lsg. zu bringen ist, löst sich glatt im Verhältnis 1 : 6,5, wenn 1 Tropfen W. zugesetzt wird. (Apoth.-Ztg. **20**. 1046. 30/12. 1905. Hamm i. W.) BLOCH.

Frédéric Reverdin und **Karl Philipp**, *Über einige Nitrohalogenderivate des Anisols.* Der Inhalt dieser Arbeit ist S. 27 wiedergegeben; im Schlufscitat mufs es dort statt Mülhausen i/E., Chemieschule, heifsen: Genf. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20**. 675—79. 15/12. 1905; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1320—23. 20/12. 1905.) BLOCH.

James Charles Philip und **Sydney Herbert Smith**, *Untersuchungen über die Gefrierpunkte binärer Mischungen organischer Substanzen: Das Verhalten der dihydrischen Phenole gegen p-Toluidin, α-Naphtylamin und Pikrinsäure.* Die Unters. der Gefrierpunktskurven zeigt die Existenz einiger neuer Verbb. der obengenannten Substanzen. Wie zu erwarten war, wurde gefunden, dafs *Brenzkatechin* und *Resorcin* in gewissen Fällen im Stande sind, zwei Verbb. mit einer Base zu bilden. Z. B. Brenzkatechin mit p-Toluidin zwei Verbb., welche die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 enthalten, und deren Gefrierpunkt bei 50,4°, bezw. 41,5° liegt. Es lassen sich bei der Verb. 1 : 1 metastabile Gefrierpunkte auf den benachbarten Zweigen der Kurve realisieren. Die Verb. 1 : 1 verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie $Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$ in ROOZEBOOMs Kurve für die Hydrate von Fe_2Cl_6. Auch Resorcin und p-Toluidin verbinden sich in zwei Verbb.

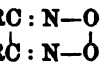
Hydrochinon bildet nicht so leicht Verbb. Nur mit α-Naphtylamin konnte aus der Kurve eine Andeutung für die B. einer Verb. gewonnen werden. Die Pikrate des Brenzkatechins u. Resorcins sind, wie die Gefrierpunktskurven zeigen, wohldefinierte Verbb., welche je 1 Mol. der Komponenten enthalten. Der Gefrierpunkt des Brenzkatechinpikrats liegt höher als diejenigen beider Komponenten. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 255. 24/11. 1905.) POSNER.

Oliver Charles Minty Davis, *Die Einwirkung von Stickstoffsulfid auf organische Substanzen. III. Teil.* Vf. hat das Studium der Einw. von Stickstoffsulfid auf *Aldehyde* fortgesetzt, die Rk. aber nicht so allgemein gefunden, wie er erwartet hatte. *Zimtaldehyd*, *Salicylaldehyd* und *Cuminaldehyd* reagieren gar nicht, in anderen Fällen waren die Ausbeuten sehr gering. Die untersuchten *Nitrobenzaldehyde* gaben die entsprechenden *Cyanidin*derivate. Beim *o-Chlorbenzaldehyd* zeigte sich sterische Hinderung, da der *p-Chlorbenzaldehyd* leicht das entsprechende Cyanidin liefert. Ähnliches zeigte sich beim *o-*, bezw. *p-Methoxybenzaldehyd* (vgl. J. Chem. Soc. London **85**. 1535; C. **1905**. I. 166). *Piperonal* verhält sich analog dem Anisaldehyd. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 258. 24/11. 1905.) POSNER.

G. Minunni und **R. Ciusa**, *Über die Oxydation der aromatischen Aldoxime mit Amylnitrit.* (Vgl. MINUNNI, Gaz. chim. ital. **29**. II. 420. 434. 437; C. **1900**. I. 338. 339 u. S. 136.) Die aromatischen Aldoxime reagieren mit Amylnitrit in äth. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur. *Benzaldoxim* u. sein *m-Nitroderivat* er-

geben unter diesen Bedingungen neben dem *Peroxyd* des entsprechenden Oxims, RCH : NOON : CHR, als Hauptprod. ein *Dibenzenylazoxim* (Formel I) und geringe Mengen des *Peroxyds* des entsprechenden aromatischen *Glyoxims* (Formel II).

I.

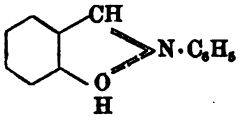


II.

Experimenteller Teil. Oxydation des α-Benzaldoxims. 20 g Benzaldehyd werden nach PETRACZEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2785; **16**. 824) in das Aldoxim verwandelt und zur trocknen äth. Lsg. desselben allmählich 80 ccm Amylnitrit gefügt. Nach etwa 4 Stunden filtriert man vom abgeschiedenen *Peroxyd des Benzaldoxims* (*Peroxyd des Azobenzenyls*), $(C_6H_5CH : NO—)_2$, ab. Dasselbe bildet weifse, mikroskopische Blättchen, die am Licht sich gelb färben, unl. in W., A., Ä., l. bei gelinder Wärme in Chlf. und Bzl. Beim Kochen dieser Lsg. verwandelt es sich, wie BECKMANN bereits gezeigt, in *Dibenzenylazoxim*, F. des Peroxyds 96°, unter heftiger Gasentwicklung; auch ein nach BECKMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1589) bereitetes Prod. schm., entgegen den Angaben desselben, bereits bei dieser Temperatur. — Aus dem äth. Filtrat des Peroxyds (Ausbeute 0,6 g) schied sich beim Verdunsten das *Dibenzenylazoxim*, $C_{14}H_{10}ON_2$, aus w. A. weifse Nadeln, ab. F. des auch auf anderem Wege durch Zers. des Peroxyds des Benzaldoxims erhaltenen Azoxims, entgegen den Angaben der Literatur, 102,5—104°, l. in fast allen organischen Solvenzien, swl. in sd. W., unl. in SS. und Basen, l. in w. konz. HNO_3. — Aus den Mutterlaugen des Azoxims wurde schliefslich nach Dest. mit H_2O-Dampf im Rückstand ein Öl erhalten, aus dem durch fraktionierte Kristallisation aus sd. Lg., Kp. unter 100°, neben dem Azoxim das *Peroxyd* des *Benzyldioxims*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, F. 114—115°, isoliert wurde. Bei längerem Stehen schieden sich noch aus dem Destillationsrückstand nach Behandlung mit A. geringe Mengen einer *Verb.*, aus A. farblose Nadeln, F. 152—153°, ab. — Oxydation des m-Nitrobenzaldoxims. 5 g des m-Nitrobenzaldoxims in 200 ccm Ä. werden mit 5 g Amylnitrit unter Rühren versetzt und filtriert. Zurück bleibt das *Peroxyd* des *m-Nitrobenzaldoxims*, $(NO_2C_6H_4CH : NO—)_2$, aus Chlf. durch A. glänzende Blättchen, F. 105° unter Zers., fast unl. in den organischen Solvenzien bei gewöhnlicher Temperatur, beim Kochen l. unter Zers. — Aus dem Ä.-Rückstand wurde das zuerst von STIEGLITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3158) beschriebene *m-Nitrobenzenylazoxim-m-nitrobenzenyl*, $C_{14}H_8O_5N_4$, gewonnen, aus A. ein Gemenge von Sphärokristallen und farblosen, glänzenden Blättchen, aus Eg. lange Nadeln, F. 166,5—167,5° — die Angabe von KRÜMMEL, F. 138° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2231), beruht offenbar auf einem Druckfehler. Der von BAMBERGER und SCHEUTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2023; C. **1901**. II. 345) als Di-m-nitrobenzenylazoxim angesprochenen Verb., $C_{14}H_8O_5N_4$, kommt wohl eine andere Konstitution zu. — Nach der Dest. mit H_2O-Dampf hinterblieb im Rückstand ebenfalls nur noch Di-m-nitrobenzenylazoxim, dessen Konstitution aus der des Peroxyds folgt, da dieses bei etwa einstündigem Kochen seiner Chlf.-Lsg. in jenes übergeht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 518—25. 19/11. 1905. Sassari. Chem.-pharmaceut. und toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

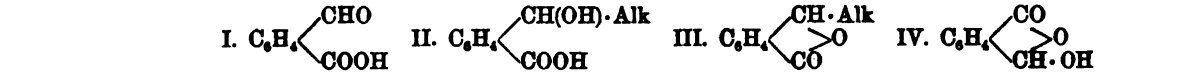
O. Anselmino, *Isomere Schiffsche Basen*. Einfach zusammengesetzte SCHIFFsche Basen sind bisher in isomeren Formen, wie sie nach der HANTZSCH-WERNERschen Theorie der räumlich isomeren Kohlenstoff-Stickstoffverbb. zu erwarten sind, nicht erhalten worden. Die isomeren Formen des Benzyliden-p-toluidins (HANTZSCH, SCHWAB, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 822; C. **1901**. I. 1099) sind problematischer Natur; die aus den verschiedenen FF. dieser Verb. gezogenen Schlüsse finden jedoch eine Stütze durch die Verss. des Vfs. — Das *Anil* aus *p-Homosalicylaldehyd* (aus p-Kresol) u. Anilin erhält man in zwei Formen, orangerote Prismen u. gelben

Nadeln, die ineinander übergeführt werden können. Unabhängig von dem Lösungsmittel wird die Kristallart lediglich durch die Temperatur, bei der die Kristallisation erfolgt, und durch die Zeit bedingt, in der sie sich vollzieht. Bei schneller Abscheidung erhält man die gelbe Modifikation, bei Temperaturen über 32° und rascher Abkühlung oder bei niederer Temperatur und langsamem Erkalten die rote Modifikation. Die geschmolzenen roten Kristalle geben bei raschem Erkalten die gelbe Modifikation, wie umgekehrt aus dieser durch Schmelzen und Erstarren bei geeigneter Temperatur die rote Modifikation erhalten wird. Durch Impfen der Lgg. werden meist die Kristalle der geimpften Form erhalten; die trocknen gelben Kristalle färben sich bisweilen unter Beibehaltung ihrer äußeren Form rot. Der F. des roten Anils liegt bei 74°, sein Kp. oberhalb 300. Das gelbe Anil, welches sich bei allmählichem Erhitzen von 60° an rot färbt u. dann bei 74° schm., verflüssigt sich beim Eintauchen in ein auf 70° vorgewärmtes Bad bei dieser Temperatur, ohne wieder zu erstarren. Beide Modifikationen geben identische Derivate. — Während bei den Anilen aus p-Homosalicylaldehyd und o-, bezw. p-Toluidin keine Andeutungen für die Existenz zweier Formen wahrgenommen werden, bietet das *p-Chloranil* dieses Aldehyds insofern einiges Interesse, als sich seine goldgelben Kristalle beim Erhitzen rot färben und sich die bei 154,5° erhaltene rote Schmelze beim Erkalten allmählich nach gelb aufhellt. — Das *Anil des Homosalicylaldehyds* aus *o-Kresol* sd. bei ca. 340°. — Das entsprechende *p-Chloranil* wurde als eine teils gelbe, teils orangerote Kristallmasse erhalten. — Das *Anil des m-Homosalicylaldehyds* (aus m-Kresol) wurde bisweilen als ein Öl erhalten, das auch durch Impfen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte (vgl. dazu HANTZSCH, SCHWAB, l. c.). Auch konnte es in zwei Formen erhalten werden, indem aus PAe. statt der beständigen grüngelben Nadeln beim raschen Abkühlen ein feiner Filz farbloser, sich schnell bräunender Nadeln auskristallisierte. — Die isomeren Paare einfacher SCHIFFscher Base zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den BAMBERGERschen Phenylhydrazonen des Nitroformaldehyds (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 579. 2005; C. **1901**. I. 779; II. 343) und mit einer Reihe anderer roter u. gelber Hydrazone. Aus dieser Analogie glaubt der Vf. die Auffassung der roten Modifikationen gewisser Phenylhydrazone als Azoverbb. ausschließen zu müssen. — Die Farbenänderung des p-Chloranils kann durch verschiedene Lichtabsorption bei verschiedener Temperatur bedingt sein. — Ob hier physikalische Isomerie oder Stereoisomerie im Sinne HANTZSCH-WERNER oder eine Verschiedenheit der Struktur vorliegt, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Unter Annahme einer labilen $N^V : O^{IV}$-Bindung diskutiert der Vf. für die isomeren Anilen nebenstehende Formel u. leitet für die oben erwähnten Phenylhydrazone ähnliche Formelbilder ab. — Das *o-Oxy-m-methylbenzylidenanilin*, $C_{14}H_{13}ON$, aus o-Oxy-m-methylbenzaldehyd und Anilin in alkoh. Lgg. dargestellt, kristallisiert aus sd. A. oder sd. Lg. unterhalb 32—33° in mkr. rötlich schwefelgelben, sechsseitigen Blättchen mit zwei längeren Kanten und einem Endwinkel von 85°, dem ein stumpfer Winkel von 95° entspricht. F. 70°. Oberhalb 33° kristallisiert es in ziemlich großen und dicken prismatischen Kristallen von lebhaft orangeroter Farbe; das Prisma hat die Winkel 85° u. 95° u. ist an den stumpfen Kanten durch ein schmales Flächenpaar abgestumpft. F. 74°. Beide Modifikationen sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in sd. Lg. und A. ll. — *$C_{14}H_{13}ON \cdot HCl$*. Goldgelbe Nädelchen aus Eg. oder absol. A., F. 205°. — *Urethan*, $C_{21}H_{18}O_2N_2$. Feine Nadeln aus Lg., F. 89,5°; seine Lgg. in Lg. ist gelb gefärbt. — *o-Oxy-m-methylbenzyliden-o-toluidin*, $C_{15}H_{15}ON$. Gelbe Blättchen, F. 93°. — *o-Oxy-m-methylbenzyliden-p-toluidin*, $C_{15}H_{15}ON$. Gelbe Nadeln, F. 106,5°. — *o-Oxy-m-methylbenzyliden-p-chloranilin*, $C_{14}H_{12}ONCl$. Gelbe,

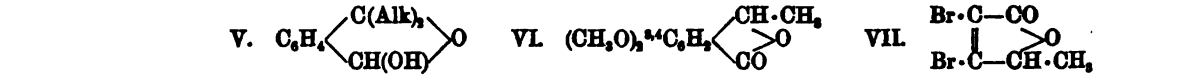


schillernde Blättchen, färben sich beim Erhitzen rot, F. 154,5°; die rote Schmelze wird beim Erkalten gelb. — *o-Oxy-p-methylbenzylidenanilin*, $C_{14}H_{13}ON$. Grüngelbe, derbe Prismen oder feine Nadeln, F. 93°, gibt beim Abkühlen seiner PAe.-Lsg. verfilzte farblose Nädelchen, die beim Stehen mit der Mutterlauge sich zu derben, grüngelben Prismen umkristallisieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3989—97. 9/12. [24/11.] 1905. Greifswald. Chem. Inst.) SCHMIDT.

H. Simonis, E. Marben u. E. Mermod, *Über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf o-, bezw. γ-Aldehydosäuren.* Die genannten SS. zeigen bekanntlich die Eigentümlichkeit, tautomer entweder als Aldehyde oder als Oxylaktone reagieren zu können. Bei der Einw. von Alkylmagnesiumsalzen mußte z. B. die Phtalaldehydsäure, falls sie nach ihrer normalen Formel I. zur Umsetzung gelangte, den sekundären Alkohol II. liefern, von dem anzunehmen war, daß er durch innere Laktonbildung leicht in ein α-Alkylphtalid (III.) übergehen würde. Reagierte die Phtalaldehydsäure dagegen als das Oxylakton (IV.), so war nach dem von HOUBEN



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 492; C. **1904**. I. 804) am Cumarin und den von BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 735; C. **1904**. I. 1078) am Phtalsäureanhydrid gesammelten Erfahrungen die B. von Dialkyloxyphtaliden (V.) zu erwarten. — Der Vers. lehrte, daß Phtalaldehydsäure, Opiansäure, Mukochlor- und Mukobromsäure sich gegen das GRIGNARDsche Reagens wie wirkliche Aldehydsäuren verhalten. — Durch Eintropfen einer äther. Lsg. von *Phtalaldehydsäure* in überschüssige, äth. CH_3·MgJ-Lsg. unter Eiskühlung und Zerlegen des Prod. mit Eis + verd. HCl erhielten Vff. reichliche Mengen *α-Methylphtalid*, $C_9H_8O_2$, das die von GIEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2533; C. **96**. II. 1103) angegebenen Eigenschaften aufwies. — Ganz analog entstand aus *Opiansäure* das *α-Methylmekonin* (VI.; Prismen aus W.; F. 101°) u. mit Äthylmagnesiumbromid das zugehörige *Äthylderivat* (Tafeln aus ganz verd. A.; F. 48°). — *Mucobromsäure* liefert mit CH_3·MgJ eine Verb. VII., die als



α-Methyl-β,β'-dibromdihydrofuranon oder rationell als *α,β-Dibrom-γ-oxypentensäurelakton* bezeichnet werden kann; tafelförmige Nadeln aus W.; F. 69,5°. — Auffällig ist, daß bei dieser Umsetzung die sonst so labilen Halogenatome der Mucobromsäure nicht ausgetauscht worden sind; allerdings beträgt die Ausbeute an der beschriebenen, wie auch an den folgenden Verbb. nicht über 50% der Theorie. — *α-Äthyl-β,β'-dibromdihydrofuranon*, $C_6H_8O_2Br_2$, aus Mucobromsäure u. C_2H_5·MgBr; monokline Prismen aus Lg.; F. 51,5°; unl. in k. W. — *α-Methyl-β,β'-dichlordihydrofuranon*, $C_5H_4O_2Cl_2$, aus *Mucochlorsäure* u. CH_3·MgJ; hellgelbes, im Kältegemisch erstarrendes Öl; Kp_{22}. 120°. — *α-Äthyl-β,β'-dichlordihydrofuranon*, $C_6H_8O_2Cl_2$, aus Mucochlorsäure und C_2H_5·MgBr, die Augen- und Nasenschleimhäute reizendes Öl, das bei starker Abkühlung erstarrt; Kp_{11}. 109—110°, Kp_{760}. 226°; ll., außer in W. und Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3981—85. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) STELZNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Zimtsäure aus Storax.* Während Vf. seine früheren Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3499; C. **1905**. II. 1629) über die Trennung der Zimtsäure in räumlich isomere Komponenten mit synthetischer S. ausgeführt hat, untersuchte er jetzt, mit Rücksicht darauf, daß LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem.

Ges. **23**. 141) seine Isozimtsäure (= *d*-Allozimtsäure) auch aus Storax abscheiden konnte, eine Säureprobe aus dem gleichen Naturprod. Hierbei stellte sich heraus, daſs die Zimtsäure aus Storax mit Brucin quantitativ und ausschlieſslich das bei 135° schm., rechtsdrehende Brucinsalz lieferte. — Auch bei der Kristallisation der natürlichen u. der synthetischen S. aus Ä. machten sich Unterschiede bemerkbar: Letztere gibt hierbei nur sehr schwer meſsbare Kristalle, erstere dagegen leicht fast centimetergroſse Kristalle von derselben Ausbildung wie die S. aus dem bei 135° schm. Brucinsalz. — Hiermit stimmen auch die Beobachtungen Roses an den beiden 1839 von Simon (Liebigs Ann. **31**. 265) aus Storax isolierten Zimtsäuren überein, von welchen die eine mit Soda extrahiert, die andere aber durch Kochen von Styracin mit NaOH gewonnen war. Die ersterwähnte S. Simons ist wahrscheinlich identisch mit der S. aus dem Brucinsalz vom F. 135°, die andere dagegen, ebenso wie die von Schabus (Jahresber. **1850**. 392) gemessene Zimtsäure, ein racemisiertes Prod. — Die bei der Zimtsäure aufgefundenen Isomerien lassen sich am besten mit der von Bloch 1903 aufgestellten Raumformel des Bzl. in Einklang bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3891—92. 9/12. [25/11.] 1905. Straſsburg. Chem. Inst. von Erlenmeyer u. Kreutz.) Stelzner.

William Henry Perkin jun., *Die Synthese des tertiären Menthols und des inaktiven Menthens.* Wird Hexahydro-p-toluylsäure mit PCl_5 und Brom behandelt, so entsteht *α-Bromhexahydro-p-toluylsäure* (Perkin, Pickles, J. Chem. Soc. London **87**. 645; C. **1905**. I. 1100. 1320) vom F. 109—110°. Dieselbe liefert durch Hydrolyse mit verd. Sodalsg. *α-Hydroxyhexahydro-p-toluylsäure* (F. 132°) und *Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure*. Die Hydroxysäure wird leicht durch H_2SO_4 zers. unter B. von CO u. *1,4-Methylcyklohexanon* (Kp. 170°, I.). Nebenbei entstehen beträchtliche Mengen von Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure. 1,4-Methylcyklohexanon reagiert leicht mit

I. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>CO$ II. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>C(OH) \cdot C_3H_7$

Magnesiumisopropyljodid und liefert so *tertiäres Menthol* (II., Kp_{25}. 95°). Dieses liefert beim Erwärmen mit $KHSO_4$ *inaktives Menthen* (III.). Der synthetische KW-stoff siedet bei 168° u. liefert das charakteristische *Nitrosochlorid* vom F. 128° und ist daher zweifellos die inaktive Modifikation des Menthens. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 255—56. 24/11. 1905.) Posner.

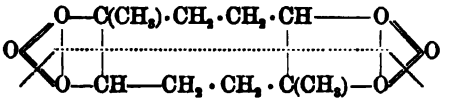
III. $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2—CH\\CH_2—CH_2\end{matrix}>C \cdot C_3H_7$

John C. Umney u. C. T. Bennett, *Öl von falschem Sadebaum (Juniperus Phoenicia).* Vff. haben ein aus Südfrankreich stammendes Öl untersucht, das als reines Sadebaumöl bezeichnet worden war, aber durchaus ungewöhnliche Daten lieferte. Eine absichtliche Fälschung, wie sie für das auf dem Markt befindliche Sadebaumöl südfranzösischer Herkunft von Gildemeister u. Hoffmann angenommen wird, war ausgeschlossen, und Vff. fanden auch, daſs die Ursache der Verschiedenheit des vorliegenden Öles von dem bekannten darauf zurückging, daſs die den Sadebaumblättern sehr ähnlichen Blätter von Juniperus Phoenicia destilliert worden waren. Vff. vergleichen nun das Öl aus J. sabina englischer und deutscher Herkunft mit dem von ihnen untersuchten aus Juniperus Phoenicia, das folgende Eigenschaften hat: D. 0,892, α_D = +4° 30′, 9,3% Ester, 17,1% Gesamtsabinol, 1 : 5 l. in 90%ig. A. Fraktionen: I. Kp. 150 bis 155°, 20%, D. 0,858, α_D = +7°, n = 1,4670. II. Kp. 152—156°, 20%, D. 0,859, α_D = +7°, n = 1,4675. III. Kp. 153—158°, 20%, D. 0,860, α_D = +6° 30′, n = 1,4681. IV. Kp. 153—168°, 20%, D. 0,861, α_D = +6°, n = 1,4690. Rückstand: Kp. 225—290°, 20%, D. 0,964, n = 1,5070. Das Öl enthält in den ersten Frak-

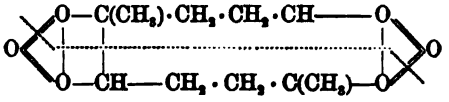
tionen geringe Mengen Aldehyd, *Pinen* bildet 75% des Öles und wurde durch das bei 125° schm. Hydrochlorid und das *Nitrosochlorid* identifiziert, dessen F. Vff. bei 107° fanden, etwas niedriger, als TILDEN angibt, Kadinen ist anwesend, Kampfen konnte nicht isoliert werden. Der Gehalt an Gesamtsabinol ist nur $^1/_2$, der an Estern nur $^1/_5$ von dem bei J. sabina gefundenen, woraus sich ergibt, daſs das eine Öl niemals als Ersatz für das andere gelten kann. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 827—29. 16/12. [12/12.*] 1905. London.) LEIMBACH.

C. **Harries**, *Zur Kenntnis der Kautschukarten. Über die Beziehungen zwischen den Kohlenwasserstoffen aus Kautschuk und Guttapercha.* Nachdem es dem Vf. gelungen ist, mittels der Ozonmethode die Konstitution des Parakautschuks aufzuklären (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1195; C. **1905**. I. 1244), hat er auch die *Guttapercha* nach demselben Verfahren untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, daſs der Kautschuk- und Guttaperchakohlenwasserstoff auf dieselbe chemische Grundsubstanz, das *1,5-Dimethylcyklooktadiën-(1,5)*, zurückgeführt werden können. Der Guttaperchakohlenwasserstoff liefert, wie der Parakautschuk, bei der Behandlung mit Ozon quantitativ ein *Diozonid* $C_{10}H_{16}O_6$, das die gleiche Molekulargröſse besitzt u. mit Wasserdampf die gleichen Spaltungsprodd. gibt wie das Diozonid aus Parakautschuk, nämlich Lävulinaldehyd bezw. -säure u. Lävulinaldehyddiperoxyd. Bei der quantitativen Best. der Spaltungsprodd. ergab sich das überraschende Resultat, daſs das Ozonid aus Guttapercha nicht dieselben Mengen Lävulinaldehyd u. Lävulinsäure liefert, wie dasjenige aus Kautschuk, daſs vielmehr das konstante Mengenverhältnis von Aldehyd u. Säure gerade umgekehrt ist. Während beim Kautschuk 5 g Ozonid 2,3 g Aldehyd u. 1—1,5 g S. geben, erhält man aus dem Ozonid der Guttapercha 2,9 g Säure u. 1,3 g Aldehyd. Daraus geht hervor, daſs die Ozonide $C_{10}H_{16}O_6$ aus Kautschuk u. Guttapercha verschieden sind. Der Vf. nimmtan, daſs sie stereoisomer sind. Während beim Diozonid aus Kautschuk die Spaltung im Sinne des Schema I (die punktierte Linie bezeichnet die Spaltungsstelle) verläuft, scheint sie beim Ozonid hauptsächlich nach II. zu erfolgen. Da Lävulinaldehyddiperoxyd sich beim Behandeln mit Wasserdampf gröſstenteils in Lävulinaldehyd umwandelt, erhält man bei I. vorwiegend Aldehyd. Bei der angenommenen Konstitution der Diozonide sind Stereoisomere möglich, da die Ozonid- u. Methylgruppen cis oder trans zur Ringebene stehen können, bei dem durchaus symmetrischen 1,5-Dimethylcyklooktadiën selbst sind dagegen keine stereoisomeren Formen vorauszusehen. Die Veranlassung zur B. stereoisomerer Diozonide muſs deshalb schon durch die Ausgangsmaterialien — die beiden KW-stoffe Parakautschuk u. Guttapercha — vor der Behandlung mit Ozon gegeben sein, d. h. diese beiden Substanzen müssen sich nicht nur, wie Vf. anfangs annahm, durch eine verschieden hohe Polymerisationsstufe der Dimethylcyklooktadiënmoleküle, sondern durch eine andere Art des Zusammentritts der Moleküle voneinander unterscheiden. Die B. hochmolekularer Verbb. aus den Cyklooktadiënen könnte durch die Annahme einer gegenseitigen Sättigung der Partialvalenzen (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. **306**. 92; C. **99**. II. 38) erklärt werden. Sollten sich, wie es wahrscheinlich ist, die verschiedenen Dimethylcyklooktadiënmoleküle, damit alle Partialvalenzen abgesättigt sind, zu einem groſsen Ringe zusammenschlieſsen, so sind, bei gleicher Molekulargröſse, zahlreiche Stereoisomerien

I.

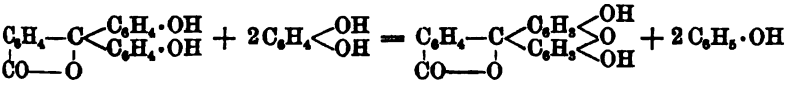


II.

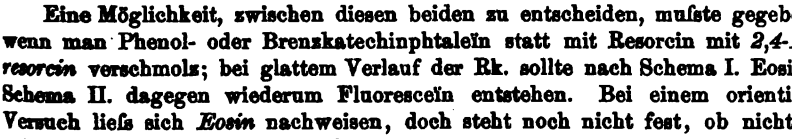


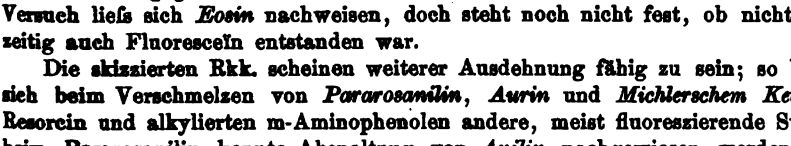
möglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3985—89. 9/12. 1905. Chem. Inst. der Univ. Kiel.) ALEXANDER.

Richard Meyer und **Hermann Pfotenhauer**, *Über wechselseitigen Austausch aromatischer Komplexe.* Erhitzt man *Phenolphtaleïn* längere Zeit mit *Resorcin* auf 180—200°, so spaltet sich *Phenol* ab, und es entsteht *Fluoresceïn*, das als *Eosinacetat*, $C_{20}H_8O_5Br_4(COCH_3)_2$ (Kristalle aus Bzl. + Chlf., die sich bei 180° rosa, später dunkler färben und bei 290° unter Zers. schm.) charakterisiert wurde. — Wird *Brenzkatechinphtaleïn*, mit dessen eingehender Unters. Vff. noch beschäftigt sind, in gleicher Weise mit Resorcin auf 210—220° erhitzt, so zeigt die alkal. Lsg. einer Probe der Schmelze bereits nach ½ Stde. neben der blauen Brenzkatechinphtaleïnfarbe eine grüne Fluoreszenz, u. nach einigen Stunden sind unter Abspaltung von *Brenzkatechin* reichliche Mengen Fluoresceïn entstanden. — Beim *Hydrochinonphtaleïn* trat dagegen bei 12-stdg. Erhitzen mit Resorcin auf 200—220° keine Umsetzung ein; ebenso blieb Fluoresceïn bei 12-stdg. Kochen mit Phenol unverändert. — Diese Erscheinungen, denen die frühere Beobachtung, daſs *Gallein* beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid eine dem Fluoresceïn ähnliche Substanz liefert (MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1561; C. **1903**. II. 118), anzureihen ist, beruhen auf Verdrängung des Phenol- und Brenzkatechinrestes durch den Resorcinrest unter gleichzeitiger Abspaltung von W. und Schlieſsung des Pyronringes; z. B.:



Das Hydrochinonphtaleïn, das bereits einen Pyronring enthält, zeigt wahrscheinlich infolge der hierdurch gewonnenen gröſseren Stabilität, die Umsetzung nicht, die andererseits beim Brenzkatechinphtaleïn bis zur Vollständigkeit durchgeführt werden konnte. Da ferner bereits fertiges Fluoresceïn auch mit stark überschüssigem Phenol keine Spur Phenolphtaleïn liefert, handelt es sich bei den in Rede stehenden Verdrängungen weder um Prozesse, die zu einem Gleichgewicht führen, noch um umkehrbare Rkk. — Vielleicht sind die festgestellten Tatsachen so zu deuten, daſs nicht die aromatischen Reste als solche verdrängt werden, sondern Rkk., wie sie die folgenden beiden Schemata andeuten, vor sich gehen:

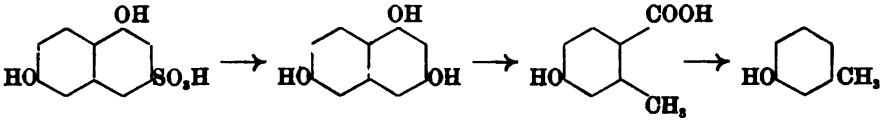




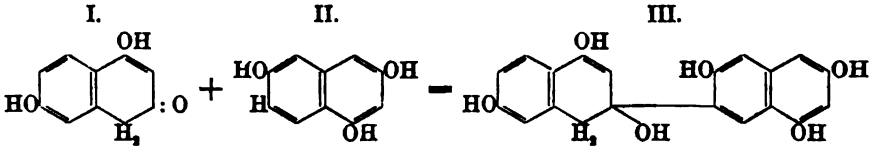
Eine Möglichkeit, zwischen diesen beiden zu entscheiden, muſste gegeben sein, wenn man Phenol- oder Brenzkatechinphtaleïn statt mit Resorcin mit *2,4-Dibromresorcin* verschmolz; bei glattem Verlauf der Rk. sollte nach Schema I. Eosin, nach Schema II. dagegen wiederum Fluoresceïn entstehen. Bei einem orientierenden Versuch lieſs sich *Eosin* nachweisen, doch steht noch nicht fest, ob nicht gleichzeitig auch Fluoresceïn entstanden war.

Die skizzierten Rkk. scheinen weiterer Ausdehnung fähig zu sein; so bildeten sich beim Verschmelzen von *Pararosanilin*, *Aurin* und *Michlerschem Keton* mit Resorcin und alkylierten m-Aminophenolen andere, meist fluoreszierende Stoffe, u. beim Pararosanilin konnte Abspaltung von *Anilin* nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3958—63. 9/12. [21/11.] 1905. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.) STELZNER.

Richard Meyer und **Ernst Hartmann**, *Über 1,3,6-Trioxynaphtalin.* Die Alkalischmelze verläuft bei m-substituierten Naphtalinderivaten nicht immer normal, vielmehr scheint es, als ob Polyoxynaphtaline, deren einer Benzolkern Hydroxyle in der Resorcinstellung enthält, besonders dazu neigen, unter Aufsprengung dieses Kerns in Benzolverbb. überzugehen. So ist von KALLE & Co. (DRP. 112176; C. **1900**. II. 700) festgestellt worden, daſs beim Verschmelzen der 1,6-Dioxynaphtalin-3-sulfosäure mit Alkalien in offenen Gefäſsen bei höchstens 270° zwar 1,3,6-Trioxynaphtalin entsteht, daſs dieses aber bei weiterem Schmelzen glatt in m-Kresol umgewandelt wird:



Das 1,3,6-Trioxynaphtalin (bezüglich des Konstitutionsbeweises vergl. das Original) zeigt, wie bereits bekannt ist, die Eigentümlichkeit, in zwei verschiedenen Formen zu existieren: Das direkt erhaltene Prod. ist schon in k. W. ll., schm. bei 95° und kuppelt glatt mit Diazoverbb.; durch Umlösen aus h. W. geht es in eine Substanz von gleicher Zus. über, die in W. viel schwerer l. ist, bei 304° verkohlt, ohne zu schm., u. auch schwieriger in Azofarbstoffe überführbar ist. — KALLE & Co. nahmen an, daſs in diesem Umwandlungsprod. vielleicht die tautomere Diketoform vorliegen könnte; in Wirklichkeit handelt es sich aber um eine Polymerisation, die wahrscheinlich so zu Stande kommt, daſs die Trihydroxylform in der wss. Lsg. sich partiell ketisiert, und dann eine Art Aldolkondensation zu einem Hexaoxydihydrodinaphtyl vor sich geht:



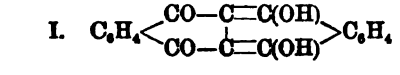
Mit dieser Auffassung stimmen das Mol.-Gew. des Prod. u. seine Unfähigkeit, mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu reagieren, überein, dagegen ergab die Zinkstaubdest., statt des zu erwartenden Dinaphtyls, nur kleine Mengen eines schwer zu reinigenden Prod., dessen nähere Charakterisierung nicht gelang.

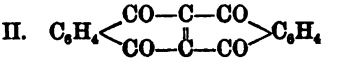
Zur Darst. des *1,3,6-Trioxynaphtalins* (II.) übergieſst man 60 g Ätznatron mit einer konz. wss. Lsg. von 25 g 1,6-dioxynaphtalin-3-sulfosaurem Na und erwärmt in einer Silberschale etwa 3 Stdn. auf 250°; wird die schwarze Schmelze dann in wenig W. gel. und mit konz. HCl angesäuert, so entweicht viel SO_2, und es fallen teerige Verunreinigungen aus, von welchen rasch abfiltriert wird. Das Filtrat setzt dann gelbe Nadeln eines *Chlorhydrats* ab, in welchen sehr wahrscheinlich ein von der Ketoform I. derivierendes Oxoniumsalz vorliegt, das aber wegen seiner leichten Zers. nicht zur Analyse zu bringen war. Rotgelbe Nädelchen aus konz. HCl; F. ca. 190° unter Zers.; zerfällt aber auch beim Trocknen bei 100°, sowie in Berührung mit W.; l. in A., Aceton, Essigester; unl. in Bzl. — Ähnlich wie mit HCl verbindet sich das Trioxynaphtalin auch mit W., und zwar zu einem farblosen Oxoniumhydrat, das bei niederer Temperatur nur langsam W. abgibt, bei höherer Temperatur aber ebensowenig zu konstantem Gewicht zu bringen ist, weil hierbei gleichzeitige Verflüchtigung von organischem Material eintritt. — Das Umkristallisieren des Trioxynaphtalins aus W. muſs, damit Polymerisation vermieden wird, möglichst rasch geschehen; die Ausbeute ist hierbei nur gering, da viel in den

Mutterlaugen zurückbleibt; letztere können auf das dimolekulare Prod. verarbeitet werden. — Doppeltbrechende, würfelartige Kristalle; F. 95°; ll. in W., A., Ä., Aceton; swl. in Bzl., Lg., Chlf.; die anfangs farblose Lsg. in NaOH färbt sich von der Oberfläche aus bald rot und fluoresziert dann, besonders nach Zusatz von A., blau; $FeCl_3$ fällt auch aus sehr verd. wss. oder alkoh. Lsgg. einen gelbbraunen, bei Ggw. von Mineralsäuren mehr olivfarbenen Nd. — *Triacetat*, $C_{10}H_7(O \cdot COCH_3)_3$, durch mehrstündiges Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat gewonnen; Nadeln aus A. + W.; F. 112—113°; unl. in k. NaOH; sd. Alkali zers. unter B. einer blau fluoreszierenden Fl. — *Tribenzoat*, $C_{10}H_7(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_3$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt; Kristalle aus Bzl. + Lg. oder verdunstendem Aceton. — Die Polymerisation zum *Hexaoxydihydrodinaphtyl* (III.) durch mehrfach wiederholtes Aufkochen der wss. Lsg., bezw. der oben erwähnten Mutterlaugen wird durch Ggw. von Tierkohle, die aber grofse Mengen der neuen Verb. zurückhält, beschleunigt. Blättchen aus W.; zers. sich bei etwa 304° unter Verkohlung; ll. in A., Ä., Aceton; swl. in W.; unl. in Bzl., Lg., Chlf.; Lsg. in NaOH gelb, nach mehrtägigem Stehen rot ohne Fluoreszenz; $FeCl_3$ fällt aus wss., alkoh., sauren und neutralen, selbst stark verd. Lsgg. einen rotbraunen Nd.; Lsg. in konz. H_2SO_4 olivgrün, beim Erwärmen violett. — *Hexaacetat*, $C_{20}H_{10}(O \cdot COCH_3)_6$. Blättchen aus A. + W.; F. 200°; unl. in NaOH. — *Hexabenzoat*, $C_{62}H_{40}O_{12}$. Nadeln aus Bzl. + Lg.; F. 244°. — *Benzolazo-1,3,6-trioxynaphtalin*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_4(OH)_3$, wird am besten durch Einfliefsenlassen einer wss. Trioxynaphtalinlsg. in eine salzsaure Benzoldiazoniumchloridlsg. bei 0° dargestellt; rote, undeutliche, mkr. Kristalle aus A. + W.; l. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf.; unl. in PAe., Bzn., Lg. — Die Kuppelung der monomolekularen Verb. in alkal. Fl., sowie des dimolekularen Prod. in saurer oder alkal. Fl. gab Azofarbstoffe von ähnlichen Eigenschaften, jedoch anscheinend in weniger reiner Form. — Bei der Zinkstaubdest. von III. entstand eine kristallinische M., die etwas *Naphtalin* enthielt, das bei 100° wegsublimierte. Der Rückstand war in organischen Solvenzien mit intensiv blauer Fluoreszenz sll.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett; gab ein aus A. in gelben, undeutlich kristallinischen Warzen ausfallendes, zwischen 130 bis 150° schm. Pikrat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3945—56. 9/12. [21/11.] 1905. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.) STELZNER.

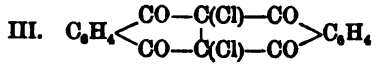
Robert Howson Pickard u. **Allen Neville**, *Optisch-aktive reduzierte Naphtoesäuren. I. Teil. d-Δ^2 (oder 3)-Dihydro-1-naphtoesäure.* Die genannte S. läfst sich aus dem l-Menthylaminsalz gewinnen, das in Essigester weniger l. ist als das entsprechende Salz der l-S. $[M]_D = +370{,}4°$ in Chlf. Die Umlagerung der Δ^2 (oder 3)-S. in die Δ^1-S. bei Ggw. von NaOH verläuft als monomolekularer Rk. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 257. 24/11. 1905.) POSNER.

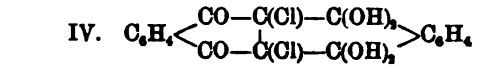
Hugo Voswinckel, *Studien in der Naphtacenreihe.* Das von GABRIEL und LEUPOLD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1283; C. **98**. II. 188) als Naphtacenderivat erkannte *Dioxynaphtacenchinon* (*Isoäthindiphtalid; Indenigo*) (I.) läfst sich, wie schon bekannt ist, leicht zum *Naphtacendichinon* (II.) oxydieren. Letztere Verb. bietet ein gewisses Interesse dar infolge der Kombination der centralen Doppelbindung mit 4 Ketogruppen; wie zu erwarten war, ist sie recht reaktionsfähig und liefert mit Halogenen und Hypohalogeniten additionelle Prodd., welche schon von verd. NaOH unter Aufsprengung des Ringes verändert werden. — Übergiefst man fein gepulvertes Naphtacendichinon mit der 20-fachen Menge einer gesättigten Lsg. von Chlor in Eg., so verwandelt es sich innerhalb 1 Stde. in ein weifses, grobkörniges

I. 

II. 

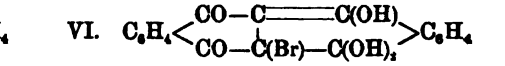
Kristallpulver, das aus viel Eg., besser aus Nitrobenzol, umkristallisiert wird. So erhält man das *Naphtacendichinondichlorid* (III.) in wasserhellen, rhombenähnlichen Kristallen vom F. 175° (nach voraufgehender Sinterung), die von Reduktionsmitteln in Dioxynaphtacenchinon übergeführt werden, gegen HCl-entziehende Mittel aber beständig sind. Bei gelindem Erwärmen mit verd. NaOH scheint zunächst ein Ketohydrat IV. zu entstehen, aus welchem durch Entziehung von 2 Mol. ClOH das Dioxynaphtacenchinon hervorgeht, und bei weiterer Einw. des Alkalis sich eine S. $C_{18}H_{10}O_6$, vermutlich das *2-Oxy-3-o-carboxybensoyl-1,4-naphtochinon* (V.), bildet.

III. 

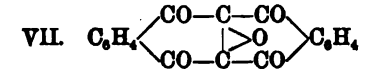
IV. 

Hellgelbe, durchscheinende, flache Prismen aus stark verd. A. + etwas HCl; zll., außer in k. W.; sublimiert bei 110°; gibt ein Hydrazon; besitzt schwach beizenfärbende Eigenschaften. — Ag-Salz, $C_{18}H_8O_6Ag_2 + H_2O$. Zinnoberrote, büschelförmig gruppierte Nadeln; wird bei 110° wasserfrei, bräunt sich bei 160° und zers. sich bei 183°; ll. in W., A.; wird nach mehrstünd. Stehen unter der Mutterlauge unl. in Methylalkohol. — Läßt man auf das Naphtacendichinon 8—10 Tage eine Auflösung von Brom in Eg. einwirken, so resultiert das *Trioxynaphtacenchinonbromid* (VI.), das durch Verlust von BrOH (z. B. beim Kochen mit Na-Acetat in Eg.) leicht in Dioxynaphtacenchinon übergeht und wohl durch Abspaltung von 1 Mol. BrOH aus einem analog V. konstituierten Dibromid hervorgegangen ist. Prismen aus W. + Eg.; F. 198°; l. in A., Bzl., unl. in W. — Die Einw. von NaOH auf das Bromid VI. liefert eine *Säure* $C_{18}H_{10}O_6$, die der Verb. V. sehr ähnlich

V.

VI. 

ist, aber erst bei 199° schm. — Eine etwa 2—5%ig. Chlorkalklsg. wandelt das Naphtacendichinon innerhalb einiger Tage in *Naphtacendichinonoxyd* (VII.) um. Durchscheinende, orange Nädelchen aus Bzl., die unscharf gegen 240° schm., bei der Reduktion (z. B. mit Sulfitlauge) glatt Dioxynaphtacenchinon und bei der Einw. von NaOH die eben erwähnte, bei 199° schm. S. liefern. — Bei einigen der beschriebenen Rkk. trat eine *schwarze Modifikation des Dioxynaphtacenchinons* auf, die man aus Nitrobenzol oder Äthylbenzoat in schwarzen, grünmetallisch glänzenden Nadeln erhalten kann. Da diese Substanz sich beim Schmelzen, bei allen chemischen Umsetzungen u. auch spektralanalytisch wie die gewöhnliche rote Modifikation verhält, in welche sie übrigens leicht, beispielsweise durch Umlösen aus Pyridin oder Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln, überzuführen ist, so vermutet Vf., daß sich die beiden Formen des Dioxynaphtacenchinons vielleicht lediglich durch eine verschiedene Lage von Doppelbindungen unterscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4015—21. 9/12. [29/11.] 1905. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

VII. 

Friedr. Obermayer u. **Ernst P. Pick**, *Die Veränderungen des Brechungsvermögens von Glucosiden und Eiweißkörpern durch Fermente, Säuren und Bakterien.* Die leicht ausführbare Best. des Brechungsvermögens (NERNST) ist bisher kaum zu einer Verfolgung fermentativer Prozesse verwandt. Mit dem Refraktometer von PULFRICH haben die Vff. eine große Reihe von Verss. angestellt, bezüglich deren Details auf das Original verwiesen sei, und die folgendes Ergebnis hatten. Ein Teil der Enzyme ist ohne Einfluß auf das Brechungsvermögen, z. B. Pepsin bei der Einw. auf Eiweißkörper, Diastase auf Dextrin, Emulsin auf Glucoside. Ein

Teil der Enzyme läfst das Brechungsvermögen steigen, wie Trypsin in seiner Wrkg. auf Eiweifskörper; ebenso wirken Mineralsäuren. Der dritte Teil von Fermenten vermindert das Brechungsvermögen, z. B. die bakteriellen Zers. der Eiweifskörper. Demnach ist bei peptischer Verdauung der Brechungsexponent des ungespaltenen Eiweifskörpers gleich dem der Summe der Spaltungsprodd., bei tryptischer ist der Brechungsexponent des intakten Eiweifses kleiner als der von der Summe der Spaltprodd.

Die Brechungsexponenten erhöhende Wrkg. des Trypsins ist auch bei der Einw. auf Albumosen, Peptone und Peptide zu konstatieren, sowohl bei reinen Verbb., wie Fraktionen, die diese Substanzen enthalten. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 331—80. November 1905. Wien. Patholog.-chem. Lab. der k. k. Krankenanstalt Rudolfstiftung u. serotherapeuth. Inst.) NEUBERG.

L. Rosenthaler, *Zwei Streitfragen aus der Geschichte der Saponine.* Vf. hat sich mit der Frage nach dem Entdecker des Saponins und dem Ursprung dieses Namens beschäftigt und dabei folgendes festgestellt. Als Entdecker der Saponine ist BUSSY anzusehen, der als der Erste ein reines Saponin dargestellt hat; als unmittelbare Vorgänger BUSSYs werden BUCHOLZ, TROMSDORFF und BLEY immer einen ehrenvollen Platz in der Geschichte der Saponine beanspruchen dürfen. Das Resultat der Nachforschungen über den Ursprung des Namens „Saponin" ist ein negatives geblieben; vermutlich hat GMELIN selbst den Namen „Saponin" geschaffen. Weniger wahrscheinlich sind 2 andere Möglichkeiten, nämlich 1. dafs der Aufsatz von BUCHOLZ noch in einer zweiten Fassung existiert, in der das Wort Saponin vorkommt, oder 2. dafs das „principe savonneux" der BRACONNOTschen Abhandlung von 1817 von irgend jemand in einem Referat mit Saponin übersetzt worden ist. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 178—83. [20/6. 1905.] Strafsburg.) DÜSTERBEHN.

Piettre u. Vila, *Kristallisiertes Hämatin.* 1. Darst. Kristallisiertes Oxyhämoglobin vom Pferd (mit 0,308% Fe) wird mit 99% Methylalkohol, der 3% Ameisensäure enthält, auf dem Wasserbade erschöpft, wobei das Globin nicht angegriffen wird. Aus dem methylalkoh. Extrakt kristallisiert nach Abdest. der gröfsten Menge des Methylalkohols das Hämatin aus. — 2. Zus. 64,3, 64,0% C, 5,2, 5,3, 5,15% H, 9,7—9,9% N, 9,15—9,3% Fe, in naher Übereinstimmung mit der Zus. des amorphen Hämatins von HOPPE-SEYLER, von CAZENEUVE und BRETAU und des Hämins von NENCKI. — 3. Bilden schwarze, dem klinorhombischen System angehörige, stahlglänzende Nadeln, welche die Polarisationsebene drehen. Spektrum in saurer Lsg. mit vier Absorptionsbändern: $\lambda = 630$, $\lambda = 575$, $\lambda = 534$, $\lambda = 494$; in alkal. Lsg. aufser dem Absorptionsband $\lambda = 606$, noch $\lambda = 534$, $\lambda = 494$. — 4. Sowohl aus dem kristallisierten Acethämin von NENCKI u. ZALESKI, wie aus dem kristallisierten Hämatin der Vff. ist durch vorsichtige Verseifung eine Fe- u. N-freie Substanz (Ausbeute 35%) isolierbar. Zus. derselben: 77,0, 77,6% C; 10,83, 10,42% H, merkliche Mengen von S. bezw. 76,6% C, 10,67% H. — Hämatin und seine Derivate enthalten also relativ grofse Mengen Substanzen von der Klasse der höheren Fettsäuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1041—44. [12/12.* 1905.].) RONA.

Siegfried Ruhemann u. Richard William Merriman, *Tetrazolin. III. Teil.* Im früheren Verlauf der Unters. (J. Chem. Soc. London **81**. 261; C. **1902**. I. 668. 817) hat sich gezeigt, dafs die farblose *Verb.* $C_3H_7N_4J$ aus Tetrazolin und CH_3J mit Jod ein blaues Additionsprod. liefert, das identisch mit der aus Tetrazolin und CH_3J neben der Verb. $C_3H_7N_4J$ gebildeten Substanz ist. Es stellt daher eine *Verb.* $C_3H_7N_4J_3$, nicht, wie früher angenommen wurde, $C_3H_9N_4J_3$ dar. Die Ähnlichkeit dieser Verb. mit dem Perjodid des Diazobenzolchlorids führte die Vff. zu der An-

sicht, daſs die Verb. $C_3H_7N_4J$ die Konstitution I. und demnach die Verb. $C_3H_7N_4J_3$ die Konstitution II. besitzt. Daraus würde folgen, daſs die Einw. von CH_3J auf

I. $HN<\begin{matrix}CH_2—N\\N=CH\end{matrix}>N(CH_3J)$ II. $HN<\begin{matrix}CH_2—NJ\\N=CH\end{matrix}>NJ(CH_3J)$

Tetrazolin (III.) eine Isomerisation zur Formel IV. bewirkt. Eine solche Umlagerung findet statt, wie gezeigt worden ist, bei der Einw. von Aldehyden auf Tetrazolin bei Ggw. von Piperidin, bei der Verbb. von der allgemeinen Formel V. entstehen.

III. $HN<\begin{matrix}CH:N\\N:CH\end{matrix}>NH$ IV. $HN<\begin{matrix}CH_2—N\\N=CH\end{matrix}>N$ V. $HN<\begin{matrix}C(:CHR)\cdot N\\N=\!=\!=CH\end{matrix}>N$

Die Vff. haben auf diese Weise eine ganze Reihe von Kondensationsprodd. dargestellt und gefunden, daſs die Lsgg. derselben, obwohl sie durch HCl teilweise hydrolysiert werden, normale Chloroplatinate liefern. Beim Kochen mit verd. S. tritt vollständige Hydrolyse zu Tetrazolin u. Aldehyd ein. Nach Ansicht der Vff. existiert das Chlorhydrat dieser Base in zwei tautomeren Formen, entsprechend den Formeln III. und IV., die ineinander übergehen. Als Erkennungsmittel dient Platinchlorid, das mit der einen Modifikation die kanariengelbe *Additionsverb.* $(C_3H_4N_4)_2PtCl_4$, mit der anderen das orangefarbige, normale *Chloroplatinat*, $(C_3H_4N_4)_2$, H_2PtCl_6, liefert. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 258—59. 24/11. 1905.) Posner.

F. Carlo Palazzo und **P. Onorato**, *Über das Dimethyldiacetylpyron und über die Konstitution der synthetischen γ-Pyronverbindungen.* (Gaz. chim. ital. **35**. II. 476—99. — C. **1905**. I. 1259.) Roth-Breslau.

F. Carlo Palazzo, *Über die Einwirkung von Brom auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester.* (Gaz. chim. ital. **35**. II. 465—76. — C. **1905**. I. 1258.) Roth-Breslau.

W. A. Puckner, *Die Betrachtung der Alkaloide in pharmaceutischen Schulen.* Vf. hält es für wünschenswert, daſs der Lehrer auf die Einteilung der Alkaloide in Amide und Amine verzichtet, daſs er die Ähnlichkeit in den Eigenschaften des Ammoniaks und der Alkaloide deutlicher hervorhebt und die Behauptung, daſs die Alkaloide mit den SS. sich ohne Wasseraustritt vereinigen, fallen läſst, und daſs er bei Besprechung der Fällungsmittel für Alkaloide die nahen chem. Beziehungen zu den Alkalimetallen mehr in den Vordergrund bringt, dies letztere z. B. auch bei Behandlung der Perjodide von Alkaloiden, wie Morphiumperjodid ($C_{17}H_{20}\cdot NO_3J$, J_3 $C_{17}H_{20}NO_3J_4$), was chemisch dem KJ_3, Kaliumperjodid, durchaus entspricht, mit dessen Lsg., dem Wagnerschen Reagens, man es auch aus Morphiumlsgg. fällt, nur mit einem verhältnismäſsig etwas höheren Jodgehalt im basischen Teil. (Vortrag vor d. Versammlung d. Amerik. Pharmaceut. Gesellsch. Kansas City. Dez. 1905. [Sept. 1904.*] Chicago. Sep. v. Vf.) Leimbach.

Charles Moureu u. **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn. III.* Im Anschluſs an die Unterss. von Willstätter u. Marx (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 235; C. **1904**. II. 454) berichten Vff. kurz über einige Oxydationsverss. und über die Ergebnisse neuerer Bestst. von physikalischen Konstanten. D^{19}_4. 1,0232, n_D^{19} = 1,5289, n_α^{19} = 1,5257, n_β^{19} = 1,5368, n_γ^{19} = 1,5433. Das $[\alpha]_D$ scheint in alkoh. Lsg. mit der Stärke des A. beträchtlich, mit der Konzentration der Lsg. dagegen kaum zu schwanken; $[\alpha]_D^{15-21}$ in 4—15%ig. absol.-alkoh. Lsg. = ca. —16° 4′, in A. von 95% war das $[\alpha]_D$ um etwa 1° höher. Das Sparteïn kann leicht überhitzt werden; Kp_{17}. 177° (korr.). Eine scharfe Titration des Sparteïns ist nicht möglich, doch genügt das Resultat zum sicheren Nachweis von 2 basischen Gruppen im Mol. —

Das *Dioxysparteïn* von AHRENS, $C_{15}H_{26}O_2N_2$, reagiert weder mit Benzoylchlorid, SCHIFFschem Reagens, FEHLINGscher Lsg., ammoniakalischer Silberlsg., noch bildet es ein Oxim, Hydrazon oder Semicarbazon. Das durch Oxydation des Sparteïns mittels Chromsäure in geringer Menge erhaltene *Prod.* $C_{15}H_{24}ON_2$, F. 81—85°, ist anscheinend identisch mit der von WILLSTÄTTER u. MARX gewonnenen Verb. vom F. 87,5°, dem *Oxysparteïn* AHRENS. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1234—37. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn. Einwirkung von Jodmethyl. α- und α'-Jodmethylat. IV.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1905**. II. 262). Nachzutragen ist folgendes. Durch 5-stdg. Erhitzen des α-Sparteïnjodmethylats mit einem grofsen Überschufs von Jodmethyl im Rohr auf 180—190° bildete sich anscheinend ein *Sparteïndijodmethylat*, welches sich aus absol. A. in Form eines gelblichen Öles abschied, das im Vakuum über H_2SO_4 allmählich zu einer stark hygroskopischen, schwach gelblichen, porösen M., $C_{15}H_{26}N_2(CH_3J)_2 + C_2H_5OH$, $[\alpha]_D^{17} = -6°18'$ (1,4323 g gel. in 15 ccm W.), erstarrte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1237—43. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu u. **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn. Jodhydrat und Jodhydrate des α- und α'-Jodmethylats. V.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1905**. II. 337.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Einw. von HJ auf Sparteïn entsteht nur ein einziges *Sparteïnjodhydrat*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot HJ$, Prismen aus W., F. 234—235° (korr.) unter geringer Zers., $[\alpha]_D^{15} = -11°06'$, bezw. $-11°22'$ (2,034, bezw. 1,597 g gel. in 25 ccm absol. Holzgeist), $[\alpha]_D^{18} = -14°11'$ (0,5315 g gel. in 25 ccm W.), wl. in k. W., ll. in h. W., A., Holzgeist und Chlf. — Durch 6-stdg. Erhitzen von Sparteïnmonojodhydrat mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl in Ggw. von absol. Holzgeist im Rohr auf 100—105° entsteht neben Methyläther das *Sparteïndijodhydrat*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2HJ + H_2O$, weifse Kristalle, $[\alpha]_D^{15} = -16°58$ (1,457 g gel. in 25 ccm W.), wird durch K_2CO_3 zum Monojodhydrat, durch NaOH zur freien Base zers. Der gleiche Reaktionsverlauf tritt ein, wenn das Gemisch von Sparteïnjodhydrat, Jodmethyl u. Holzgeist, anstatt im Rohr erhitzt, am Rückflufskühler gekocht wird. — In Chlf.-Lsg. wird das Sparteïnjodhydrat durch Jodmethyl bei 100° nicht angegriffen, bei 145° bilden sich teerige Prodd. — Durch 6-stdg. Erhitzen von Sparteïnjodhydrat mit einem grofsen Überschufs von Jodmethyl im Rohr auf 135—140° erhält man ein Gemisch der Jodhydrate der beiden stereoisomeren Sparteïnjodmethylate. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1244—52. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn. Einwirkung der Hitze auf die Jodhydrate des α- und α'-Jodmethylats. VI.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1252—55. 5/12. 1905. — C. **1905**. II. 337.) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn. Einwirkung von Jodäthyl. α- und α'-Jodäthylate. VII.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 495.) Nachzutragen ist folgendes: *α-Sparteïnjodäthylat*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot C_2H_5J$, mkr. Tetraeder aus W., zers. sich bei 230° unter lebhaftem Aufschäumen, $[\alpha]_D^{15} = -24°37'$ (0,9745 g gel. in 25 ccm W.), $= -25°42'$ (0,6309 g gel. in 25 ccm absol. Holzgeist), wl. in k. W., ll. in sd. W. und Holzgeist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1255—61. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

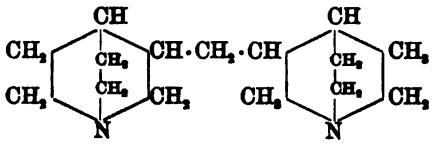
Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn. Jodhydrate der Jodäthylate. VIII.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 495.) Nachzutragen ist folgendes: *Jodhydrat des α-Sparteïnjodäthylats*, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot$

$C_9H_5J \cdot HJ$, weiße Kristalle aus Aceton + Holzgeist, $[\alpha]_D^{15} = -16° 90'$ (0,6803 g gel. in 15 ccm W.), $[\alpha]_D^{17} = -16° 88'$ (1,4311 g gel. in 25 ccm Holzgeist), ll. in W., l. in A., wl. in Aceton, unl. in Ä. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1261—63. 5/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

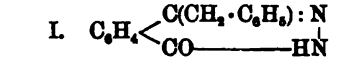
Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn. Einwirkung von Jodäthyl auf das α-Jodmethylat und von Jodmethyl auf das α-Jodäthylat. IX.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1264—66. 5/12. 1905. — C. **1905**. II. 636.) DÜSTERB.

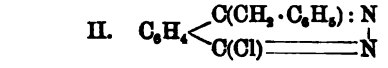
Charles Moureu und **Amand Valeur**, *Über das Sparteïn. Hydrate des Methyl-, Dimethyl- und Trimethylsparteïniums. X.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 772.) Nachzutragen ist folgendes: n_D^{19} des aus einem Gemisch von Isomeren bestehenden *Methylsparteïns* = 1,5242—1,5281. — *Dimethylsparteïn*, $Kp_{15,5}$. des Isomerengemisches 182—193°. (Bull. Soc. Chim. Paris **33**. 1266—74. 5/12. 1905; J. Pharm. Chim. [6] **22**. 529—31. 16/12. 1905.) DÜSTERB.

Charles Moureu u. **Amand Valeur**, *Über die Konstitution des Sparteïns. XI.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1905**. II. 636 u. 772.) Nachzutragen ist folgendes: Außer der (l. c.) angeführten Konstitutionsformel kommt nach Ansicht der Vff. auch die nebenstehende in Betracht. Zweifelhaft ist nur noch die Anzahl der Glieder und die Natur der Kohlenstoffgruppen eines jeden der beiden Doppelringe u. der Platz der selbstverständlich symm. gelegenen beiden Glieder, welche die beiden Hälften des Mol. miteinander verbinden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1274—85. 5/12. 1905; J. Pharm. Chim. [6] **22**. 531—40. 16/12. 1905.) DÜSTERBEHN.



Albert Lieck, *Über einige Phtalazine.* — I. 1-Benzylphtalazin. Als Ausgangsmaterial diente das *1-Benzylphtalazon* (I.), das nach GABRIEL und NEUMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 712) mit $POCl_3$ in *1-Benzyl-4-chlorphtalazin* (II.) vom F. 152° übergeführt wurde. Erwärmt man letzteres mit der 10-fachen Menge HJ, so scheidet die gelbe Lsg. beim Abkühlen rotgelbe Kristalle eines Jodhydrats aus, das mit alkoh. NH_3 *1-Benzyl-4-jodphtalazin*, $C_{15}H_{11}N_2J$, liefert. Nadeln aus A., die sich bei 100° gelblich, später rotbraun färben und bei 146° unter völliger Zers. schm. — Kocht man die Chlorverb. dagegen 4—5 Stdn. mit HJ + rotem Phosphor, so geht die Rk. bis zum *1-Benzylphtalazin* (III.) weiter. Rechteckige Tafeln aus





Ä.; F. 81—82°; unter 14 mm Druck unzers. destillierbar; sll. — Jodhydrat, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot HJ$. Rhombische Blättchen; zers. sich bei 110°; ll. in w. A., Eg., unl. in Bzl. — Pikrat, $C_{15}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 146°. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbbraune Kristallm. — Beim Erwärmen von II. mit Anilin entsteht *1-Benzyl-4-anilinophtalazin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_8H_4N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$; sechsseitige Würfel aus A.; F. 180°. — Von alkal. $KMnO_4$-Lsg. wird das Benzylderivat zum *1-Benzoylphtalazin*, $C_6H_5N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, oxydiert. Nadeln aus Ä.; F. 123—124°; in den meisten Solvenzien sll. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{10}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Kristalle; F. 258° unter Zers. — Durch ½-stünd. Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat und *n.* NaOH in

80%ig. A. auf 150° liefs sich das *Oxim* $C_6H_5N_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ gewinnen. Schräg abgeschnittene, büschelförmig angeordnete Stäbchen, die bei 243—244° zu einer rotbraunen Fl. schm.; ll. in verd. NaOH u. HCl; letztere Lsg. scheidet alsbald das wl. Chlorhydrat in Nädelchen aus. — Eine wss. Benzylphtalazinjodhydratlsg. gab beim ½-stünd. Schütteln mit 2½%ig. Na-Amalgam das sirupöse *1-Benzyltetrahydrophtalazin* (IV.). — Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Kristalle aus A.; zers. sich bei

III. $C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH_2 \cdot C_6H_5) : N \\ CH \text{———} N \end{matrix}$ IV. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \\ CH \text{———} NH \end{matrix}$

190—200°; ll. in h. W., verd. HCl; reduziert, im Gegensatz zur nicht hydrierten Base, HgO und FEHLINGsche Lsg. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{16}N_2)_2H_2PtCl_6$. Zeigt wenig charakteristische Kristallformen; zers. sich bei 180°; wl. in W. — *Dibenzoylderivat*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_8H_7N_2(COC_6H_5)_2$. Gelbliche Platten aus wenig A.; F. 135—136°; ll. in A., Bzl., Chlf., Eg.; unl. in Ä., Lg., Alkalien, Wasser.

II. 1-Phenylphtalazin. *1-Phenylphtalazon* (v. ROTHENBURG, J. f. pr. Chem. [2] **51**. 151) gibt bei 1-stünd. Erwärmen mit $POCl_3$ eine gelbe Lsg.; gießt man diese in wenig h. W. ein, so läßt sich aus dem Filtrat durch NaOH *1-Phenyl-4-chlorphtalazin*, $C_{14}H_9N_2Cl$, fällen. Blättchen aus A.; F. 160—161°; ll. in A., Eg., k. Bzl., Chlf.; wl. in Ä.; unl. in Lg., W. — Erwärmen mit HJ vom Kp. 127° führt zum *1-Phenyl-4-jodphtalazin*, $C_{14}H_9N_2J$. Verfilzte Nädelchen aus A.; färbt sich bei 120° gelb, später rotbraun und schm. bei 188—189° unter völliger Zers. — Durch 4—5 stünd. Erhitzen der Chlorverb. mit HJ + P entsteht dagegen *1-Phenylphtalazin*, $C_{14}H_{10}N_2$. Schräg abgeschnittene Säulen aus Ä.; F. 142—143°; ll. in A., Ä., Aceton. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Wl., orangegelbe Kristalle; F. 223° unter Zers. — Pikrat, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Kristalle; F. 180°. — Jodhydrat, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot HJ$. Gelbe Nadeln und Stäbchen; zers. sich zwischen 170—180°. — Aus Anilin und der Chlorverb. entstand *1-Phenyl-4-anilinophtalazin*, $C_6H_5 \cdot C_8H_4N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$; Nadeln; F. 231°. — Die Reduktion des Phenylphtalazinjodhydrats mit Na-Amalgam lieferte *1-Phenyltetrahydrophtalazin* als nicht erstarrendes Öl. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Nadeln aus A.; beginnt sich bei 220° zu zers. und ist bei 250° in einen rotbraunen Schaum verwandelt; reduziert FEHLINGsche Lsg. u. HgO. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$. Schräg abgeschnittene Blättchen; zers. sich bei 140°. — *Dibenzoylderivat*, $C_6H_5 \cdot C_8H_7N_2(CO \cdot C_6H_5)_2$. Gelblichweiße Stäbchen aus A.; F. 158 bis 159°; ll. in A., Bzl., Eg., k. Chlf.; wl. in Ä., Lg., W., Alkalien. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3918—24. 9/12. [23/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

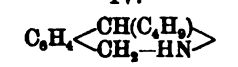
Hans Wölbling, *Über 1-Isobutylphtalazin.* Trägt man in eine Lsg. von *1-Isobutylphtalazon* (I.) (BROMBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1410; C. **96**. II. 168) in gekühlter, rauchender HCl langsam Zinkschnitzel ein, filtriert nach 2 Stunden und übersättigt mit Alkali, so erhält man *1-Isobutylphtalimidin* (II.), neben Ammoniak. Kristalle aus 60%ig. A.; F. 153°. — Das *1-Isobutyl-4-chlorphtalazon* (III.), das bei der Einw. von $POCl_3$ auf I. entsteht, hat BROMBERG als Öl beschrieben, das Prod.

I. $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_4H_9) : N \\ CO \text{——} HN \end{matrix}$ II. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH(C_4H_9) \\ CO — HN \end{matrix} >$ III. $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_4H_9) : N \\ C(Cl) \text{——} N \end{matrix}$

geht jedoch in durchsichtige, doppelbrechende Nadeln vom F. 38° über, wenn man seine äth. Lsg. langsam verdunsten läßt. — F. des Pt-Salzes 216°. — Bei 1-stünd. Kochen der Chlorverb. mit $NaOC_2H_5$-Lsg. bildet sich *1-Isobutyl-4-äthoxyphtalazin*, $C_4H_9 \cdot C_8H_4N_2 \cdot OC_2H_5$, als ein nach Hyazinthen duftendes, in SS. ll. Öl. — Sulfat, $(C_{14}H_{18}ON_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Kristalle aus A.; F. 109°. — Das *1-Isobutyl-4-phenoxyphtalazin*, $C_{18}H_{18}ON_2$, wurde durch 1-stünd. Erhitzen der Chlorverb. mit Na-Phenolat

auf 100° gewonnen. Nadeln aus Weingeist; F. 108°. — Bei gelindem Erwärmen mit der 3—4-fachen Menge HJ (D. 1,70) erstarrt das Isobutylchlorphtalazin zum Jodhydrat, $C_{12}H_{13}N_2J \cdot HJ$, des *1-Isobutyl-4-jodphtalazins*. Orangegelbe, glitzernde, doppelbrechende Nadeln aus Eg.; F. 127°; bei Vers., die freie Base abzuscheiden, trat Zers. ein. — Wird die Chlorverb. 5 Stdn. mit HJ + rotem Phosphor gekocht, so erfolgt Reduktion zum *1-Isobutylphtalazin*, $C_4H_9 \cdot C_8H_5N_2$. Die Base, ein mit Dampf nicht flüchtiges, in SS. ll. Öl, gab folgende analysierbare Salze: Jodhydrat, $C_{12}H_{14}N_2 \cdot HJ$. Bräunliche Blättchen aus W. oder A.; zers. sich bei ca. 100°. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Kristalle aus A.; F. 157°; wl. in k. W., A. — Au-Salz, $C_{12}H_{14}N_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Nädelchen aus A.; schm. bei 137°, zers. sich bei etwa 183°. — Chromat, $(C_{12}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Roter, kristallinischer Nd. — Ferrocyanid, $(C_{12}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2FeCy_6$. Gelber Nd., der sich oberhalb 300° zers., ohne zu schm. — Als Nebenprodd. bei der Einw. von HJ auf 1-Isobutyl-4-chlorphtalazin treten Ammoniak, 1-Isobutylphtalazon und das schon von BROMBERG erwähnte *Isobutyldihydroisoindol* (IV.) auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3925—28. 9/12. [23/11.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

IV.



Emil Abderhalden, *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Eiweifschemie und -physiologie* (vgl. Medizinische Klinik **1905**. Nr. 1 und 2; C. **1905**. I. 884). Einen Einblick in die Eiweifstransformationen beim Übergang von „körperfremdem" zu „körpereigenem" Eiweifs gewähren uns die Unterss. über die Zus. der verschiedensten Eiweifsarten. Die in neuerer Zeit unternommenen Spaltungen verschiedenartigster Eiweifskörper (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 265. 276. 284; **45**. 473. 479; **46**. 24. 31. 40; C. **1905**. I. 1658. 1662. 1663; II. 902. 903. 1362. 1363) stützen ebenfalls die Ansicht, dafs diese eine aufserordentlich ähnliche Zus. haben, da sie stets dieselben Aminosäuren liefern. Werden jedoch die Mengen der einzelnen Aminosäuren verglichen, so stöfst man sofort auf grofse Unterschiede. Kennen wir auch noch lange nicht alle Bausteine des Eiweifses, so können wir uns bereits mit den bisherigen Kenntnissen sehr wohl eine Umwandlung eines bestimmten Eiweifses in andere Arten durch eine ziemlich weitgehende hydrolytische Aufspaltung des Eiweifses im Magendarmkanal vorstellen. — Die Existenz mehrerer neu aufgefundener Spaltprodd. harrt noch der endgültigen Bestätigung, dagegen scheint die im Kaseïn entdeckte Diaminotrioxydodekansäure (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 540; C. **1904**. II. 1417) allgemeiner verbreitet zu sein. — Von den bereits bekannten Spaltprodd. des Eiweifses haben das Cystin, das Histidin und die „Leucinfraktion" neue Bearbeitungen erfahren. — Von biologischen Problemen, die mit den jetzt zur Verfügung stehenden Methoden in Angriff genommen wurden, sei zunächst hervorgehoben, ob bei der Einw. des Pankreasfermentes auf Eiweifskörper die verschiedenen Aminosäuren sich gleich verhalten, oder ob Unterschiede bestehen. Es zeigte sich, dafs letzteres der Fall ist (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 284; **46**. 159; C. **1905**. I. 1663; II. 1456). Eine weitere Frage, ob nicht das zirkulierende Eiweifs des Plasmas in direkter Abhängigkeit vom Nahrungseiweifs steht, konnte dahin beantwortet werden, dafs jene wohlcharakterisierte, „körperspezifische" Eiweifskörper und in ihrer Zus. unabhängig von der Art des zugeführten Eiweifses sind (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 193; C. **1905**. II. 1461). Für einen offenbar im Darm vor sich gehenden tieferen Abbau des Eiweifses sprechen die Befunde von freien Aminosäuren im Darm (wie im Magen) (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 17; C. **1905**. I. 1038). Dafs der tierische Organismus wohl im Stande ist, zum gröfsten Teil aus freien Aminosäuren, zum kleinsten Teil aus biuretfreien komplizierten Prodd. bestehendes, durch fermentative Spaltung aus Kaseïn bereitetes Gemisch zu verwerten, beweisen neuere Verss. am Hunde (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 198; C. **1905**. I. 1662). — Unsere Kenntnisse

in dem „intermediären" Eiweifsstoffwechsel sind äufserst gering. In dieser Hinsicht ist der Befund von kolloidalen N-haltigen Substanzen im Harn, offenbar eiweifsartige Abkömmlinge, die dem totalen Abbau entgangen sind, von grofsem Interesse (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 19; C. **1905**. II. 1368).

Eine weitere Bereicherung erfuhren die von E. FISCHER dargestellten Aminosäureketten, die Peptide. Ihre Zugehörigkeit zur Eiweifsgruppe ist vor allem durch ihre Spaltbarkeit durch Pankreassaft klar erwiesen. Es sind jedoch nicht alle Peptide von dem Pankreassaft angegriffen worden, wie dies die in dieser Richtung ausgeführten ausführlichen Unterss. von E. FISCHER und E. ABDERHALDEN zeigen (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 52; C. **1905**. II. 1372). Die vorliegenden Beobachtungen beweisen, dafs die Prüfung mit Pankreassaft ein Mittel darstellt, die grofse Zahl der künstlichen Polypeptide in biologisch verschiedene Klassen einzuteilen. — Die weitere Frage, wie sich die Peptide bei enteraler und parenteraler Einführung im tierischen Organismus bei normalen sowohl, wie bei pathologischen Verhältnissen verhalten, ist bereits in Angriff genommen worden (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 176. 187; C. **1905**. II. 1460) und die Unterss. sind im Gange. (Medizin. Klinik **1905**. Nr. 46 u. 47. 14 SS. Sep. v. Vf.) RONA.

O. Laxa, *Über die Einwirkung der Milchsäure auf Kaseïn und Parakaseïn.* Vf. fafst das Ergebnis seiner Unterss. dahin zusammen: Das Kaseïn verbindet sich mit Milchsäure zu Laktaten. Die Laktate, welche Milchsäure bis zu 1% enthalten, sind in W. unl. Laktate mit höherem Milchsäuregehalt sind in W. l. Mittels Dialyse läfst sich ein Laktat erzeugen, welches 1,4—1,9% Milchsäure enthält. Durch Aussalzen einer Lsg. von Kaseïn in Milchsäure erhält man ein Laktat mit 7,5% Säuregehalt. Daraus geht hervor, dafs die Bezeichnung des unl. Laktats als Monolaktat und des l. als Dilaktat, wie es SLYKE und HART tun, unzutreffend ist. Die Laktate des Kaseïns haben einen geringen Phosphorgehalt (0,45—0,48%), durch Trocknen werden sie denaturiert. Auf Grund der B. von Laktaten u. ihrer Eigenschaft, dafs sie sich durch Mineralsalze aus der Molke aussalzen lassen, findet die spontane Gerinnung der Milch ihre Erklärung. Die durch Mikroorganismen der milchsauren Gärung entstandene Milchsäure verändert die Phosphate der Milch in saure Salze, verbindet sich aber gleichzeitig mit dem in der Milch verteilten Kaseïn. Es bildet sich l. und unl. Laktat. Ist das Kaseïn dermafsen in l. Laktat übergeführt, dafs die Mineralsalze es aussalzen können, tritt die Gerinnung der Milch ein. Die bei der Milchsäuerung der Käsemasse beobachtete und in der Käserei ausgenützte hohe Plastizität des Kaseïns hat ihren Grund in der Imprägnation des Kaseïns mit milchsaurem Kalk. Parakaseïn ist wahrscheinlich eine Verb. des Kaseïns mit den Kalkphosphaten. Bei der Einw. von SS. verändert es sich zu Kaseïn und gibt dieselben Laktate, wie das Kaseïn. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. 538 bis 547. Dez. [10/9.] 1905. Prag. K. k. allgem. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel bei der böhm. Univ.) WOY.

Physiologische Chemie.

Paul Requier, *Nachweis von Pentosen und Methylpentosen in der Scammoniawurzel.* (Forts. von S. 143.) Aufser reduzierenden Zuckern u. Saccharose enthält der Auszug der Scammoniawurzel auch Pentosen u. Methylpentosen. Das Gesamtergebnis der Unters. war folgendes: 1 kg trockner Wurzel enthielt 11,19, 18,14 g reduzierende Zucker, berechnet als Glucose, 33,60, 20,82 g Saccharose, 2,26, 2,53 g Methylpentosen, 0,50, 0,65 g Pentosen. Eine 1 kg trockner Wurzel entsprechende Menge frischer Wurzel enthielt 27,07 g reduzierende Zucker, 68,02 g Saccharose,

9,55 g Methylpentosen u. Spuren von Pentosen. (J. Pharm. Chem. [6] **22**. 540—42. 16/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

G. Fendler, *Mistelkautschuk.* Mit Bezug auf einen Aufsatz über die neu aufgefundenen Kautschukmisteln von O. WARBURG (Tropenpflanzer 1905. 633) berichtet Vf. über die Unters. grofsfrüchtiger Kautschukmisteln aus Venezuela u. einem Stück Kautschuk aus solchen Früchten. Von dem über H_2SO_4 getrockneten Kautschuk sind 82,88% in PAe. l. Aus der Petrolätherlsg. sind 52,18% Kautschuksubstanz ausfällbar, während der Rest Harz ist. Der in PAe. unl. Anteil besteht aus Schmutz u. Pflanzenteilen. Die Löslichkeit in CCl_4 ist annähernd die gleiche, wie in PAe. Aus den Früchten können extrahiert werden: durch PAe. 20,30 (8,95% fällbare Kautschuksubstanz), durch Bzl. 21,44% (10,09% fällbare Kautschuksubstanz), durch CCl_4 26,37% (15,02% fällbare Kautschuksubstanz). Die Früchte enthalten ca. 15% Kautschuksubstanz u. ca. 11% Harz. Der Kautschuk kann durch mechanische Behandlung verhältnismäfsig leicht aus den Früchten isoliert werden. (Gummi-Ztg. Dresden **20**. 181. 24/11. 1905.) ALEXANDER.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.* (Forts. von C. **1905**. I. 387.) Euphorbiaceen. Die Familie der Euphorbiaceen in Brasilien umfafst bis jetzt 67 Gattungen mit 884 Arten und vielen Varietäten.

Phyllanthus niruri var. genuinus Müll.-Arg.: Die frischen Blätter enthalten 72,857% W., 6,428% Asche, 0,05% amorphen Bitterstoff — W. M. OTTOW hat früher einen kristallinischen, toxisch wirkenden Bitterstoff, das Phyllanthin, $C_{39}H_{37}O_8$, gefunden —, 1,05% schmalzartiges, geruchloses, unangenehm schmeckendes Fett, 1,3% Harzsäure von Terpentinkonsistenz, 0,46% eisenbräunende Gerbsäure.

Hieronyma alchorneoides Fr. Allem: Die reifen, geruchlosen, styptisch-beifsend schmeckenden Samen enthalten 8,5% W., 6,666% Asche mit 22,46% Kaliumsulfat, 0,045% Kautschuk, 0,29% Urucuinsäure, die in ihren Rkk. viel Ähnlichkeit mit der Tarixinsäure (GRÜTZNER, Chem.-Ztg. **17**. 879; C. **93**. II. 319) zeigt, 0,005% kristallinisches Urucurin (?), 0,68% fettes Öl, 3,543% α-, 3,314% β-Harzsäure, 0,285% Gallussäure, 0,8% Gerbsäure, 3,82% Stärke.

Croton echinocarpus Müll.-Arg.: Der blutrote Saft der Rinde (vgl. Arch. der Pharm. **103**. 142; **112**. 48), D^{25}. 1,160, enthält 79,606% W., 0,125% Harz, 1,25% roten Farbstoff, 13,28% Gerbsäure, 0,248% Gallussäure, 5,1% Glucose u. Schleim, 1,285% Asche. Die frische Rinde liefert 0,502% eines lebhaft grün gefärbten, äth. Öles, D^{25}. 0,942, Geruch penetrant aromatisch, Geschmack brennend gewürzig, l. in jedem Verhältnis in absol. A., in 16 Tln. A. von der D. 0,830, färbt sich beim Schütteln mit der 4 fachen Menge HCl, D. 1,16, gelblich, während die S. eine rote Farbe annimmt.

Croton compressus Lam.: Die frischen Blätter enthalten 64,0% W., 5,0% Asche, 0,327% wachsartige Substanz, 0,046% äth. Öl von brennend beifsendem Geschmack u. angenehmem Geruch, 0,792% grünes, dickfl., fettes Öl von origanumähnlichem Geruch u. unangenehmem Geschmack, l. in k. absol. A., 0,11% Harz, 0,596% Harzsäure, keine Gerbsäure.

Croton campestris var. genuinus Müll.-Arg.: Die Wurzel enthält 0,21% einer kristallinischen, vorläufig Velamin genannten Substanz, 0,1% Kautschuk, 0,2% Harz, 0,675% α-, 1,815% β-Harzsäure, lufttrocken 2,5% W. und 6,25% Asche. Die Pflanze enthält 14,975% Extraktivstoff von sehr unangenehmem Geschmack, aber keine Gerbsäure.

Croton lobatus var. Manihot Müll.-Arg.: Die frischen Blätter liefern 0,008% äth. Öl, von scharf brennendem Geschmack u. eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch.

Julocroton fuscescens Baill.: Die frischen Blütenkätzchen enthalten 61,667% W., 3,5% Asche, 0,003% einer kristallinischen, 0,133% einer amorphen, bitteren Substanz, 0,687% Fettsäure, weiße, körnige M. aus A., F. 38°, Geruch thymianähnlich, 1,437% bräunliches, fettes Öl, D^{25}. 0,9373, 3,044% Harzsäure, aber keine Gerbsäure. Die frischen Blätter enthalten 49,334% W., 8,333% Asche, 0,098% kristallinische Substanz, 0,223% amorphen Bitterstoff, 3,012% braungrünliches, fettes Öl, D^{25}. 0,9367, 0,41% Harz, 2,416% Harzsäure, aber keine Gerbsäure. Die frische, schwach kampferartig riechende Wurzel enthält 32,667% W., 5,0% Asche, 0,075% kristallinische Substanz, 0,175% amorphen Bitterstoff, 0,394% Harz, 2,32% Harzsäure, aber keine Gerbsäure.

Johannesia princeps Velloso: Die frischen reifen, etwa 15 g schweren Samen enthalten 53,397% W., 29,0% fettes Öl, 0,0228% α-, 0,0342% β-, 0,3997% γ-Harzsäure, 3,0472% Eiweißstoffe, 0,357% Glucose, 2,3108% Extraktivstoffe, 12,4517% Schleim etc., 3,8836% Asche. Der Embryo der Samen wirkt toxisch. Das gelbliche, durch Pressen gewonnene Öl besitzt einen milden Geschmack, das durch Extraktion mittels PAe. erhaltene einen kratzenden Nachgeschmack; D^{18}. 0,9176. Nach NIEDERSTÄDT besitzt das Öl die Jodzahl 98,3, die SZ. 9,8, die VZ. 188,92—190,03, die EZ. 179,12—180,2; es trocknet wie Mohnöl. Die frischen Blätter enthalten 84,0% W., 1,1834% eines bräunlichen, geruchlosen, unangenehm schmeckenden, fetten Öles, D^{25}. 0,9178, l. in k. absol. A., 0,1666% Wachs, 0,0417% Harz, 0,0416% α-, 0,375% β-, 0,725% γ-Harzsäure, 0,02% amorphen Beißstoff, 0,096% amorph. Bitterstoff, 0,0295% Andasäure, 0,5295% Andagerbsäure, 0,0257% Gallussäure, 0,7325% Eiweißstoffe, 0,1227% roten Farbstoff, 3,295% Glucose und Extraktivstoff, 3,6388% Schleim etc., 5,0% Asche. Die frische Stammrinde enthält 40,0% W., 0,16% fettes Öl von widerlichem Geschmack, 0,19% Wachs, 0,151% β-, 0,24% γ-Harzsäure, 0,012% amorphen Bitterstoff, 0,038% Andagerbsäure, 0,25% Eiweißstoffe, 4,1544% Stärke, 0,128% Glucose, 0,61% Extraktivstoffe, 1,338% Schleim etc., 10% Asche. Die frische Pfahlwurzelrinde enthält 56,25% W., 0,0174% Wachs, 0,1542% Weichharz, 0,27% Harz, 0,1666% γ-Harzsäure, 0,025% amorph. Bitterstoff, 0,0333% Andagerbsäure, 0,3702% Eiweißstoffe, 4,643% Stärke, 0,18% Glucose, 0,675% Extraktivstoffe, 14,8927% Schleim etc., 4,688% Asche. Die frischen kleinen Wurzelknollen enthalten 93,434% W., 0,058% Weichharz, 0,137% γ-Harzsäure, 0,094% Andagerbsäure, 0,2925% Eiweißstoffe, 0,172% Stärke, 0,511% Glucose, 0,511% Extraktivstoffe, 1,8482% Schleim etc., 4% Asche. Die frischen großen Wurzelknollen enthalten 55,8333% W., 0,2% fettes Öl, 0,0063% Wachs, 0,1562% Weichharz, 0,2962% γ-Harzsäure, 0,0125% amorphen Bitterstoff 0,029% Andagerbsäure, 0,249% Eiweißstoffe, 0,778% Stärke, 0,555% Glucose, 4,0495% Extraktivstoffe, 3,825% Schleim etc., 4,01% Asche. — Es folgen Angaben über die Geschichte, den Export u. den Preis des Kautschuks.

Hevea brasiliensis Müll.-Arg. Ist der wichtigste Kautschuklieferant. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **15**. 183—202. 20/6. 225—44. 5/7. 1905. Rio.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Krámszky, *Über die Zusammensetzung von Tokajer Trockenbeeren.* Vf. berichtet ausführlich über die Verhältnisse des Tokaj-Hegyaljaer Weinbaugebietes und die wichtige Rolle, welche die Trockenbeeren für die Bereitung des besten Erzeugnisses spielen. Die Trockenbeeren sind etwa nur halb so stark eingetrocknet als Rosinen und enthalten beinahe $2^1/_2$-mal soviel Glucose, als Fruktose, während in Rosinen das Verhältnis beider Zuckerarten fast das des Invertzuckers ist. Vf. gibt ausführliche Analysen von Tokajer Trockenbeeren des Jahres 1904, die Hülsen, Kern und Extrakt gesondert behandeln, und zieht Vergleiche zwischen den Tokajer Trockenbeeren und Rosinen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm **10**. 671—86. 1/12. 1905. Budapest. Kgl. ungar. chem. Landesanstalt.) WOY.

F. Utz, *Beiträge zur Kenntnis giftiger Pilze.* Vf. hat nach dem von E. SCHMIDT zur Darst. von Muskarin angegebenen Verf. aus Boletus Satanas neben Cholin in sehr geringer Menge einen von ihm vorläufig *Boletin* genannten Körper isoliert, der sich aus absol. A. in schönen, nahezu völlig weifsen Kristallen, fast unl. in W., ll. in A. u. verd. SS., abschied. Die Lsg. in verd. HCl gab mit Tannin u. Jodjodkalium keine, mit $AuCl_3$ u. Quecksilberjodidjodkalium geringe Trübungen, mit $PtCl_4$ u. NESSLERs Reagens starke, kristallinische Ndd. (Apoth.-Ztg. **20**. 993. 9/12. 1905. Chem. Abt. d. hygien.-chem. Untersuchungsstation. Würzburg.) DÜSTERBEHN.

Jules Lefèvre, *Erste Versuche über den Einfluſs des Lichtes auf die Entwicklung der grünen Pflanzen, ohne Kohlensäure, in einem Amide enthaltenden, künstlichen Nährboden.* Im weiteren Verfolg seiner Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 211 u. 664; C. **1905**. II. 558 u. 1069) zeigt Vf., dafs die Synthese, die von den grünen Pflanzen bei Abwesenheit von CO_2 auf mit Amiden versehenen Nährböden vollführt wird, ohne Licht nicht von statten gehen kann. Diese Synthese ist also eine Funktion des Chlorophylls. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1035—36. [11/12.* 1905.].) RONA.

K. Beck und **C. Hirsch**, *Die Viskosität des Blutes.* Kritische Beleuchtung der Mitteilung von HEUBNER über die Viskosität des Blutes (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **53**. 280). Vff. heben besonders hervor, dafs mit Hilfe des POISEUILLEschen Gesetzes und den darauf gegründeten Methoden der Viskositätskoeffizient einwandfrei bestimmt werden kann, wie auch ferner, dafs das Blut die Gefäfswand benetzt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 54—61. 12/12. 1905. Leipzig. Inst. f. angew. Chem. u. Mediz. Klinik.) RONA.

Wolfgang Heubner, *Die Viskosität des Blutes. II.* Polemische Bemerkungen über die Einwände von C. BECK u. C. HIRSCH (siehe vorstehendes Referat) gegen die Versuchsergebnisse des Vfs. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 149—52. 12/12. 1905. Zürich.) RONA.

A. F. Drschewetzky, *Über das Verhalten der roten Blutkörperchen zum Wechselstrom.* Verss. des Vfs. ergaben, dafs der Wechselstrom, falls die ihn begleitenden Erscheinungen, die Elektrolyse und die Erwärmung durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen sind, keine merkliche Wrkg. auf die roten Blutkörperchen ausübt, und dafs die Stärke und Spannung des Stromes an und für sich, wie auch der Widerstand des Mediums, in welchem sich die Blutkörperchen befinden, wirkungslos bleiben. Ob dieses Verhalten von einer besonderen spezifischen Resistenz der roten Blutkörperchen dem elektrischen Strom gegenüber herrührt, oder ob diese den Strom absolut nicht leiten und daher seine Wrkg. nicht erfahren, vermag Vf. nicht zu entscheiden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 62—72. 12/12. 1905. Petersburg. Klinik des Prof. JANOWSKY.) RONA.

A. Hunter, *Über die Präzipitine der Schlangenantikörper und Schlangenantisera.* Durch Injektion von Schlangengift werden spezifische Präzipitine gebildet. Diese Präzipitine sind ohne Wrkg. auf Schlangensera. — Schlangensera führen ebenfalls zur B. spezifischer Präzipitine, die jedoch auch die entsprechenden Gifte präzipitieren. Der antitoxische Wert eines Antikörpers kann nicht durch seine präzipitierende Kraft gemessen werden, da zwischen beiden kein konstantes Verhältnis vorhanden ist; und in ähnlicher Weise steht der Gehalt an toxischer Substanz in einem Gift in keinem Verhältnis zu seinem Gehalt an präzipitabler Substanz. Dementsprechend sind die präzipitinbildenden Körper nicht die Toxine, oder jedenfalls

nicht die Toxine im ganzen. Sie sind wahrscheinlich nur die koagulablen Eiweifskörper des Giftes. (Journ. of Physiology **33**. 239—50. 19/12. 1905. Edinburgh. Phys. Lab.) RONA.

J. Igersheimer, *Über die Wirkung des Strychnins auf das Kalt- und Warmblüterherz.* In grofsen Dosen (rund $^1/_{140}$ mg pro 1 g Frosch) übt das Strychnin eine lähmende Wrkg. auf das Froschherz aus, wobei die Pulsverlangsamung das Hauptsymptom bildet. Nach sehr hohen Dosen von Strychnin können auch diastolische Stillstände des Herzens eintreten, diese Herzlähmungen stehen jedoch in keinem ursächlichen Zusammenhang mit der allgemeinen centralen Lähmung bei der Strychninvergiftung. Der Angriffspunkt des Strychnins im Herzen ist der muskulomotorische App., insbesondere die nervösen Centren. — Kampfer vermag den Strychnin-herzstillstand aufzuheben. — In ähnlicher Weise wie auf das Froschherz wirkt das Strychnin auf das Kaninchenherz. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 73—87. 12/12. 1905. Strafsburg. Lab. f. exp. Pathol.) RONA.

Erwin Rohde, *Über die Einwirkung des Chloralhydrats auf die charakteristischen Merkmale der Herzbewegung.* Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind bereits besprochen (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 503; C. **1905**. II. 1544). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 104—21. 12/12. 1905. Heidelberg. Pharmokolog. Inst.) RONA.

Julius Pohl, *Über Organeiweifs.* Zu speziell pathologischen Unterss. hat Vf. eine genauere Charakterisierung der bisher sehr unvollkommen bekannten Organeiweifskörper (der Zellglobuline) unternommen. Zur Gewinnung der entsprechenden Plasmalsgg. werden die Organe (besonders Leber) durch Auswaschen von Blut befreit, fein zerhackt u. unter antiseptischen Kautelen mit 0,8%ig. NaCl-Lsg. 24 Stdn. extrahiert. Das Filtrat enthält dann den Eiweifskörper. Sehr ähnliche oder identische Substanzen erhält man aus fast allen Organen u. bei verschiedenen Spezies, wie Mensch, Hund, Katze, Kaninchen, Schwein, Rind, Hammel und auch beim Frosch, desgl. bei Verwendung embryonaler Organe.

Das Organplasma gibt alle Farben- u. Fällungsrkk. echter Eiweifskörper. Mit Neutralsalzen entstehen in W. l. Ndd. Die Verbb. haben Globulincharakter, nach den Fällungsgrenzen überwiegt Pseudoglobulin. Diese Proteïnstoffe fallen durch anorganische wie organische SS. schon in schwächster Konzentration und sind im Überschufs des Fällungsmittels unl., ebenso in Neutralsalzen, aber l. in Alkalien und Pepsinsalzsäure. Vom Myogen ganz verschieden, erinnern die Plasmaproteïne an Myosin, ohne damit identisch zu sein. Je nach Art des Erwärmens liegt der Koagulationspunkt bei 35—42° (für den Eiweifskörper aus Leber des Kaninchens in 1,5%ig. Lsg.). Diese niedere Temperatur der Koagulation ist bei der Präzipitinrk. zu beachten. Da unsere Zellglobuline während des Lebens trotz der über 35° liegenden n. Temperatur gel. sind, mufs ein Hemmungskörper vorhanden sein; ein solcher liegt im Serum des Blutes, speziell in der Pseudoglobulin + Albumin enthaltenden Fraktion, vor. Salze, besonders die des Ca, beschleunigen die Koagulation.

Die Organglobuline sind schwach linksdrehend. Die Zus. ist: C = 47,21—48,43; N = 16,35—16,71; H = 6,79—6,98; S = 0,97—0,99; P = 0,28—1,3%. Der schwankende P-Gehalt läfst event. an das Vorliegen eines Gemenges denken. Der Hauptbestandteil der Zelleiweifskörper hat jedenfalls Globulincharakter, und die jüngst von DOYON, MOREL u. PÉJU (C. r. société de Biologie No. **14**. 658 [1905]) geäufserte Anschauung ist jedenfalls unzutreffend, nach der das Plasmaproteïn mit Blutfibrinogen identisch sein soll. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 381—92. November 1905. Prag. Pharmakolog. Inst. d. Dtsch. Univ.) NEUBERG.

F. Battelli und **L. Stern**, *Mäfsigender Einfluſs der Katalase auf die durch Organextrakte hervorgerufenen Oxydationen.* Katalase vermindert die Stärke der Oxydationen, die bei Ggw. von Organbrei durch $Fe_2(SO_4)_3$ hervorgerufen wird. Diese Tatsache stützt die Hypothese, die eine B. von H_2O_2 im tierischen Gewebe annimmt. Man kann sich vorstellen, daſs die Rolle der Katalase im Organismus in der Hinderung einer zu weit gehenden Oxydation der organischen Substanz besteht (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1352; **141**. 139; C. **1905**. II. 60. 560). (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1044—46. [11/12. 1905.*].) RONA.

W. Falta u. **C. T. Noeggerath**, *Fütterungsversuche mit künstlicher Nahrung.* Durch die bisherigen Unterss. von LUNIN, ZADEK, ABDERHALDEN u. RONA, sowie HENRIQUES u. HANSEN halten die Vff. die Frage für noch nicht entschieden, ob eine künstlich zusammengesetzte Nahrung zur Unterhaltung des Lebens ausreicht. Die Vff. heben hervor, daſs die Angaben der früheren Autoren nicht beweisend sind, da sie für zu kurze Versuchszeiten gelten. Es ergab sich z. B. gerade für Ratten, daſs sie 3—4 Wochen mit einer künstlichen Nahrung erhalten werden können, dann aber bei derselben rapide an Körpergewicht verlieren. Die Verss. wurden mit reinem Ovalbumin, Kaseïn, Fibrin, Hämoglobin, Blutalbumin u. -globulin, reinem Schweinefett u. reinem Traubenzucker, resp. Amylum angestellt. Daneben wurde den als Versuchstiere verwendeten Ratten Cholesterin, nukleïnsaures Na u. Lecithin, sowie Milch- oder Pferdeblutserumsalze oder ein künstliches Salzgemisch, K_2CO_3, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, $MgCl_2$, verabfolgt. Bei 2—3-monatlicher Dauer (oder länger) reichte die in genügender Menge dargebotene Nahrung nicht zur Unterhaltung des Lebens aus. — Die biologische Dignität der Proteïnstoffe erwies sich übrigens als ungleich, indem Ovalbumin ceteris paribus fast doppelt so lange (94 gegen 53 Tage) sich als ausnutzbar erwies. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 313—22. November 1905. Basel. Medizinische Klinik.) NEUBERG.

G. Van Rynberk, *Untersuchungen über die Atmung der Fische.* Literaturübersicht über die Arbeiten, die den Mechanismus der Atmung bei den Fischen betreffen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 443—51. [5/11. 1905.*] Rom. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

G. Van Rynberk, *Untersuchungen über die Atmung der Fische.* Als Fortsetzung der Literaturübersicht über den Mechanismus der Atmung bei den Fischen (s. voranstehend. Referat) gibt Vf. eine ausführliche Zusammenstellung der Arbeiten, die sich mit dem Chemismus der Atmung bei diesen Tieren beschäftigten. Eine dritte Mitteilung soll die eigenen Untersuchungen bringen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 530—33. [19/11. 1905.*] Rom. Physiolog. Inst. der Univ.) RONA.

S. Weber, *Experimentelle Untersuchungen zur Physiologie und Pathologie der Nierenfunktionen.* Die Hauptergebnisse der an nierengesunden Hunden angestellten ausgedehnten Verss. waren die folgenden. Injektion hypertonischer Salzlsgg. hat von der angewandten Konzentration abhängende diuretische Wrkgg. Die Chlorausscheidung ist nach diesen Injektionen nach mehreren Stunden annähernd quantitativ; auch nach längerer, fast NaCl-freier Ernährung ist die Elimination vollständig, verläuft jedoch langsamer. Erheblich verstärkt wird die Polyurie durch Kombination der Salz- mit der Theophyllindiurese, wobei der Kochsalzgehalt des Harns absolut ansteigt, prozentualiter aber ebenso hoch ist, wie bei der einfachen Salzdiurese. Nach Injektion einer NaCl-Phosphatmischung werden beide Komponenten prozentualiter ziemlich gleichmäſsig ausgeschieden; Kombination mit Theophyllin befördert einseitig die Eliminierung des NaCl. — Energische Polyurie kann unter Umständen

auch die Ausscheidung im Körper gebildeter Phosphate beschleunigen. Der Harn-N ist im Beginn der Polyurie meist gesteigert, nimmt dann noch während der Harnflut ab, so daſs der Gesamt-N, der in 8 oder mehr Stunden seit Beginn der Polyurie entleert wird, normale, ja abnormale Werte annehmen kann. Wird durch absolute Karenz die Salzentziehung forziert, so vermag die Salztheophyllinmischung wohl noch Polyurie hervorzurufen, vom NaCl wird jedoch über die Hälfte, vom Phosphat alles retiniert. — Die Phloridzinglykosurie wird durch Diuretika der Salz- u. Purinreihe gesteigert. — Die Diuretika wirken im Sinne eines die Nierenzelle treffenden, funktionssteigernden Reizes. — Die Verss. über die Nephritis nach Chromvergiftung zeigen im allgemeinen, daſs dabei die normale, sekretorische Funktion der Kanälchenepithelien leidet. Bezüglich der vielen Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 1—53. 12/12. 1905. Greifswald. Mediz. Klinik.) RONA.

K. Kress, *Über die Beziehung der Speichelsekretion zur Verdünnung des Mageninhalts.* Verss. an 3 Hunden mit Parotisfistel, an 2 mit Submaxillaris-Sublingualisfistel und an 3 ösophagotomierten Hunden ergaben übereinstimmend, daſs durch das Einbringen von hypertonischer $MgSO_4$-Lsg. in den Magen des Hundes in keinem Falle eine reflektorische Erregung der Speichelsekretion hervorgerufen werden konnte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 122—24. 12/12. 1905. Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) RONA.

W. H. Thompson und **H. M. Johnston**, *Bemerkung über die Wirkungen der Fütterung von Hirnanhang.* Verss. an Hunden zeigten, daſs die Fütterung der ganzen bei 45—50° getrockneten Drüse den Stoffwechsel anregt. Die Ausscheidung des Gesamt-N, des Harnstoffs und in einem geringen Grade der Phosphate ist vermehrt, das Körpergewicht nimmt ab. Die ausgeschiedene Harnmenge ist nur wenig beeinfluſst. Die Wrkgg. hören mit dem Aussetzen der Hypophysenfütterung nicht sofort auf, und diese sind ausgesprochener, wenn die Drüsensubstanz vom jungen Tier genommen wird. — Zu ähnlichen Ergebnissen kam MALCOLM (Journ. of Physiology **30**. 270; C. **1904**. I. 392) bei seinen Verss. mit frischer Drüsensubsubstanz. (Journ. of Physiology **33**. 189—97. 19/12. 1905. Dublin. Physiol. Lab. Trinity College.) RONA.

Herm. Hildebrandt, *Untersuchungen über die Wirkungsweise einiger sekundärer Amine der Fettreihe und ihre Beeinflussung durch Einführen von Atomkomplexen der aromatischen und aliphatischen Reihe.* In früheren Arbeiten über *cyklische Imine* und deren Derivate (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 278; C. **1900**. II. 202; Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 249; C. **1905**. I. 1108) ist Vf. auf gewisse Verschiedenheiten in der Intensität der physiologischen Wrkg. aufmerksam geworden, die dadurch bedingt sind, daſs sowohl der Bau des Ringes von Einfluſs ist, als auch die Struktur des den H der Imidgruppe ersetzenden Phenylmethylenrestes. Es war von Interesse, festzustellen, ob die entsprechenden Veränderungen bei den sekundären Aminen der Fettreihe zu analogen Unterschieden in der physiologischen Wrkg. führen. I. *Diäthylamin.* Subkutane Injektion der Lsg. des *Chlorhydrats* (Mol.-Gew. 109) — 2,7 g in 10 ccm W. — bewirkte heftige Wrkg., Reflexsteigerung, Betäubung, Tod in 2 Stunden bei einem 1850 g schweren Kaninchen (vgl. Arch. intern. de Pharmacodynamie et de Thérapie **8**. 499; C. **1901**. II. 316). Am Frosche waren 0,05g in 0,5 ccm W. gel. ohne jede, 0,5 g von vorübergehender Wrkg. An einer weiſsen Maus waren nach Injektion von 0,025 g heftige Krämpfe aufgetreten, die bald zum Tode führten. a) *Thymylmethylendiäthylamid.* (Mol.-Gew. 235.) Darst.: Läſst man Diäthylamin, Thymol u. Formaldehyd in molekularen Mengen in Ggw.

von alkoh. Kalium aufeinander wirken, so entsteht bei vorsichtigem Wasserzusatze die Verb. in derben Kristallen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verd. A. F. 86°. — Eingabe von 1 g an mittelgroſse Kaninchen ohne akute Störung, von 3 g führte zu heftigem Krampfanfall. 0,5 g in Öl gel. subkutan injiziert, rufen hochgradige Erregung mit sehr beschleunigter Atmung herbei. Der Ersatz des H der Imidgruppe des Diäthylamins durch den Thymylmethylenrest steigert, wie bei den entsprechenden Derivaten des Piperidins, die Giftigkeit um das Vierfache. Ersatz des H der Imidgruppe durch das Radikal der Benzoesäure verstärkt die physiologische Wrkg. nicht. Die Beobachtungen von P. HARRAS über das *Salicyläthylamid* und das *Salicyldiäthylamid* (Arch. intern. de Pharmakodynamie **9**. 431) entsprechen denen des Vfs. über das Thymylmethylendiäthylamid.

Um das Verhalten der *niederen Homologen* in der *Fettsäurereihe* zu prüfen, wurden Derivate der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure dargestellt. Auf 2 Moleküle Diäthylamin läſst man Acetyl-, Propionyl-, Butyrylchlorid einwirken. Aus dem Ä. als Lösungsmittel scheidet sich chlorwasserstoffsaures Dialkylamin aus, und das Filtrat enthält die gesuchte Verb. b) *Acetyldiäthylamid* (Mol.-Gew. 115), $H_3C{\cdot}CO{\cdot}N(C_2H_5)_2$. Einführung des Acetylrestes schwächt die Wrkg. ab sowohl bei Warm- als bei Kaltblütern. c) *Propionyldiäthylamid* (Mol.-Gew. 129). d) *Butyryldiäthylamid* (Mol.-Gew. 143). e) *Valeryldiäthylamid* (Mol.-Gew. 157). In Verss. an Kaninchen blieb Propionyldiäthylamid erheblich hinter der Wrkg. des Valerylderivates zurück; das Butyrylderivat kam jenem schon näher. — II. *Dipropylamin*. Wrkg. des Chlorhydrats ist an Fröschen etwa 10mal, bei der Maus auch erheblich stärker als die des Diäthylamins. 0,3 g subkutan bei Kaninchen riefen hochgradige Erregtheit hervor. — Durch Kondensation von Dipropylamin, Formaldehyd, Thymol entsteht das *Thymylmethylendipropylamin*, stumpfe Nadeln, F. 76°. Die Base zeigt etwas stärkere Wrkg. als die entsprechende aus Diäthylamin; eine wesentliche Verstärkung der Wrkg. des Dipropylamins wird durch Einführung des Thymylmethylenrestes nicht hervorgebracht. — Die Acetyl-, Propionyl-, Butyrylderivate sind ebenfalls heftige krampferregende Körper. Einführung von Acetyl schwächt die Wrkg. des Dipropylamins nicht ab. — III. *Diisobutylamin*. Das Chlorhydrat zeigt eine noch stärkere Wrkg. als Dipropylamin. — Durch Kondensation von Diisobutylamin mit Thymol und Formaldehyd entsteht das *Thymylmethylenderivat* (Mol.-Gew. 291), F. 92°, dessen Wrkg. sowohl bei Warm- als an Kaltblütern sehr gering war. Hingegen setzen die Radikale der aliphatischen Säuren die Intensität der Wrkg. des Diisobutylamins nicht herab. Analog dem *Copellidin* u. *Coniin* (Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 284; C. **1905**. I. 1108) könnten auch hier die endständigen Methylgruppen die Giftwrkg. des entsprechenden Dipropylamins herabsetzen. IV. *Diisoamylamin*, ist der am stärksten wirksame Körper der Reihe. Das Chlorhydrat führt bei Fröschen in Mengen von 0,006 g zu völliger Lähmung, auch am Warmblüter. ist die Wrkg. äuſserst stark. Das Vergiftungsbild entspricht dem von P. HARRAS und H. KIONKA beim Valeryldiäthylamid beschriebenen. Einführung von Resten der aromatischen Reihe gelang nicht. Derivate aus der aliphatischen Reihe riefen beim Frosch starke, bei Maus und Kaninchen geringe Wrkgg. hervor. Je gröſser der aliphatische Säurerest im Molekül war, um so geringer war die Wrkg. — Die Unterss. ergeben, daſs die Amidwrkg. durch verschiedene Atomkomplexe verursacht werden kann, wenn sie ein H eines sekundären Amins ersetzen, daſs aber die Intensität der Wrkg. ferner davon abhängig ist, welche andere Atome oder Atomkomplexe die beiden anderen Valenzen des N binden. Prinzipiell scheinen die kettenförmigen Imine auch in ihren Derivaten sich den cyklischen analog zu verhalten, wenn auch die Qualität der physiologischen Wrkg. Abweichungen erkennen läſst. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 125—34. 12/12. 1905. Halle a. S. Pharmakol. Inst.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Harden, *Über die Zymase und die alkoholische Gärung.* (Vortrag vor dem Institute of Brewing; vgl. HARDEN, YOUNG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1052; C. **1904**. II. 51; BUCHNER u. ANTONI, Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 136; C. **1905**. II. 1505.) Redner besprach zuerst die Theorien über die alkoh. Gärung des Zuckers, besonders die diese Theorien umgestaltenden Verss. BUCHNERs mit Hefepreſssaft, wonach Hefepreſssaft Zucker zu vergären vermag ohne Dazutun einer Infektion durch Hefen oder Bakterien, u. die sich daran anschlieſsenden Verss. von anderen. Er selbst hat gefunden, daſs der *Stickstoffgehalt des Preſssaftes* in 5 ccm Saft etwa 50 ccm $^1/_{10}$-n. NH_3 entspricht, wovon $^2/_3$ durch Tannin fällbar sind. Steht der Hefensaft 3—4 Tage bei 25°, so verwandelt sich fast der gesamte koagulierbare N in nicht mehr koagulierbaren, gleichgültig, ob bei Ggw. oder bei Abwesenheit von Zucker; doch hemmt Ggw. von Zucker etwas die Eiweiſsverdauung. — Die Tatsache, daſs Preſssaft aus Unterhefe gärkräftiger ist als solcher aus Oberhefe, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daſs letztere reicher ist am proteolytischen Enzym, und die Zymase in diesem Fall schneller zerstört wird.

Hauptsächlich untersuchte Redner jedoch, warum die Gärwirkung von Hefesaft so gesteigert wird, wenn ihr Fl. zugesetzt wird, die nach mehrtägigem Stehen von Hefesaft bei 25°, nach dessen Selbstverdauung durch Kochen und Filtrieren gewonnen wird. Die Kohlensäurebildung steigt dann fast im Verhältnis des zugesetzten Volumens gekochten Saftes. Die hierbei günstig wirkende Substanz wird durch 75%ig. A. gefällt, durch Kochen nicht angegriffen, findet sich in frischem und in gestandenem Hefesaft, wird zerstört, wenn die Lsg. zur Trockene verdampft, verascht, der Rückstand in einem Tropfen S. gelöst und dann neutralisiert wird, ist also nicht anorganischer Natur. Sie wird durch bloſses Kochen des Hefesaftes nicht gebildet, geht durch Pergamentpapier, das Dialysat übt, wenn auf das ursprüngliche Volumen eingedampft wird, dieselbe Wrkg. aus. Der gekochte Hefensaft wirkt auch auf das proteolytische Enzym, doch scheint es, daſs die Wrkg. auf das proteolytische Enzym unabhängig ist von der auf das alkoh. Enzym. Der gröſsere oder geringere Grad der Tätigkeit des proteolytischen Enzyms kann auf den Grad der alkoh. Gärung unterstützend wirken, doch hängt die Zunahme der alkoh. Gärung mit der Abnahme in der Wirkung des proteolytischen Enzyms nicht zusammen. Beim Zusatz verschiedener Volumina Kochsaft werden die beiden Enzyme verschieden beeinfluſst, bei der alkoh. Gärung wird die höchste Wirkung langsam erreicht, bei der proteolytischen aber sehr schnell u. das Maximum bleibt dann konstant.

Aus der günstigen Wirkung des gekochten Hefesaftes könnte geschlossen werden, daſs die Zymase allein keine alkoh. Gärung hervorruft, sondern daſs ihre Wirkung gänzlich von der Ggw. der im Kochsaft enthaltenen Substanz abhängig sei. Redner unterwarf deshalb zwecks Trennung der Zymase von den sie begleitenden Substanzen Preſssaft der schnellen Dialyse nach MARTIN (Dialysieren durch die Haut einer Kolloidalsubstanz); der Saft enthält jedoch Dextrine, welche das Filter verstopfen und das Filtrieren nur sehr langsam und mit kleinen Ausbeuten gestatten in der kurzen Zeit (6—7 Stunden), in welcher die Gärkraft des Saftes nicht zu rasch schwindet. Dieses Filtrat enthält ein klein wenig durch Tannin fällbaren N, der Rückstand besteht aus Eiweiſs und Dextrinen und einem Teil des proteolytischen und alkoh. Enzyms. Verss. mit ursprünglichem Hefesaft, mit dem Rückstand, mit dem Filtrate, mit dem Gemisch von Rückstand und Filtrat ergaben nun in Bezug auf die gebildete CO_2, daſs man die die Zymase aktivierede Substanz

so vollständig trennen kann, dafs in einigen Fällen so gut wie keine Gärung stattfindet, weder mit dem Rückstand, noch mit dem Filtrat allein. Mischt man jedoch beide, so findet eine Gärung statt, vergleichbar der des ursprünglichen Hefesaftes. Wahrscheinlich ist die Zymase auch in dieser Beziehung verschieden von anderen Enzymen, sie bedarf zu ihrer charakteristischen Wirkung einer anderen Substanz, eines *Kofermentes*. (Nach Journal of the Inst. of Brewing **1905**. 2; aus Wchschr. f. Brauerei **22**. 712 bis 715. 2/12. 1905. BLOCH.

Gaston Seillière, *Über diastatische Hydrolyse von Xylan*. Der Verdauungssaft von *Helix pomatia*, *H. aspera*, *H. nemoralis*, *H. carthusiana*, *Limax variegatus*, *L. arborum*, *Arion rufus*, ferner der der nicht pulmonaten Gastropoden *Patella vulg. Littorina littorea*, *L. littoralis*, wie auch der einer holzfressenden Larve, des *Phymatodes variabilis*, eines Käfers aus der Familie der Cerambyciden, enthält ein diastatisches Ferment, das das Xylan zu Xylose hydrolysiert. — Diese Diastase, vom Vf. *Xylase* genannt, spielt bei der Ernährung der erwähnten Organismen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1048—50. [11/12. 1905.*].) RONA.

E. Dorn, E. Baumann und **S. Valentiner**, *Über die Einwirkung der Radiumemanation auf pathogene Bakterien*. (Ztschr. f. Hyg. u. Infektionskrankheiten **51**. 328—34. — C. **1905**. II. 841.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Adolf Harnoth, *Die Schwankungen im Milchertrage und im Fettgehalt der Milch im Laufe eines Jahres*. Als allgemeingültige Endergebnisse einer gröfseren Vers.- u. Beobachtungsreihe wurden folgende Sätze aufgestellt. — 1. Die in der Individualität liegende Produktionsmöglichkeit eines Tieres an Milch u. Fett ist durch die Zeit des Kalbens einer hohen Beeinflussung in der Richtung ausgesetzt, dafs sich die jährliche Gesamtmenge mit der Entfernung des Eintritts des Kalbens von den Wintermonaten vermindert. — 2. Die Hauptbewegungen der Milchmenge im Laufe eines Jahres sind in erster Linie bedingt durch eine Art Anpassung an die Zeit in der Weise, dafs die Produktion verstärkt wird, je mehr sie sich dem Mai u. Juni, dagegen geschwächt wird, je mehr sie sich dem November nähert. — 3. Die Regelmäfsigkeit dieser Hauptbewegungen wird in der Zeit der Grünfütterung, sodann der Rüben-, Wrucken- u. Sauerfutterverabreichung in günstigem Sinne unterbrochen, so dafs die Existenz spezifisch milchtreibender Futtermittel bestätigt wird. — 4. Die Bewegung der Fettmenge verläuft in der Hauptrichtung analog derjenigen der Milchmenge. Sie ist daher als eine sekundäre Folgeerscheinung der Wrkg. der Verhältnisse auf die Milchmenge aufzufassen mit der Einschränkung jedoch, dafs die Änderungen der Milchmenge die analogen Änderungen der Fettmenge weder nach aufwärts, noch nach abwärts in relativ gleicher Stärke zu beeinflussen vermögen, so dafs bei fallendem Milchquantum die Prozentzahl steigt, bei steigendem dagegen fällt. — 5. Innerhalb der regelmäfsigen Bewegung des prozentischen Fettgehaltes tritt eine praktisch beachtenswerte günstige Unterbrechung zur Zeit des Weideganges auf. Soweit sonst eine Beeinflussung der Kurve in Verbindung mit besonderen Futterverhältnissen eintritt, ist dieselbe so gering, dafs eine Berücksichtigung der durch die Jahreszeit bedingten Futterwerte speziell zum Zweck der Beeinflussung des prozentischen Fettgehaltes vollkommen aufser acht gelassen werden kann. — 6. Die Futterart hat somit für die Milchproduktion eine sekundäre, für

die Gestaltung des prozentischen Fettgehaltes eine fast unmerkbare Bedeutung. Da die gröfsten Differenzen in den Jahresschwankungen durch ein unabwendbares Auftreten gegeben sind, so ergibt sich als das vornehmste Mittel zur Erzielung von Maximalerträgen die Steigerung der individuellen Veranlagung des Einzeltieres auf den Wegen, die uns durch die Züchtungslehre gegeben sind. (Milch-Ztg. **34**. 587 bis 588. 2/12. u. 597—99. 9/12. 1905. Agr. chem. Versuchsstation. Köslin.) WOY.

Alois Arnost, *Eikonserven*. Ein unter dem Namen „*Pacific*" in den Handel gebrachtes „*Trockeneiermehl-Präparat aus Hühnereiern*" einer Budapester Firma soll nach den Anpreisungen mit 100 g des Präparates etwa 160 Eidottern ersetzen. Das Eiermehl stellt ein grobes, nicht gleichmäfsig gemischtes Pulver von dottergelber Farbe dar, fühlt sich fettig an u. schmeckt nicht unangenehm, kuchenartig. Nach der Analyse besteht es aus 63% Eidotter-Trockensubstanz, 4,6% Kochsalz, 16,8% Zucker, 8,0% Weizenmehl, 5,6% Feuchtigkeit u. ist mit Tropäolin versetzt. Auf 100 g Inhalt kommen hiernach tatsächlich nur 8 Eidottern. Der angebliche Ersatz wird nur durch die Färbekraft des Tropäolins erreicht. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 686—88. 1/12. 1905. K. k. Allgemeine Untersuchungsanstalt für Lebensmittel. Czernowitz.) WOY.

E. Prior, *Biertypen und die Bereitung von Qualitätsbieren*. Unter Malz- und Biertypen versteht man diejenigen Fabrikate, welche der Malz- und Brauindustrie als Grundlage dienen. Solche Typen sind die bayrischen u. österreichischen Biere. Für bayrische Biere verwendet man ein aus gut gewachsenem Grünmalz bereitetes, stark geröstetes, dunkles, für österreichische Biere ein in der Regel aus etwas kürzer gewachsenem Grünmalz hergestelltes, kaum oder schwach geröstetes Malz. Hiermit ist der Unterschied zwischen den typisch bayrischen und typisch österreichischen Bieren in Kürze charakterisiert, aber auch gleichzeitig ausgedrückt, dafs es andere Biertypen auf dieser Grundlage nicht geben kann. Dagegen gibt es von diesen beiden Biertypen wieder verschiedene typische Biersorten. Vf. kann auch im Dortmunder Bier keinen neuen Typus sehen, sondern nur eine besondere Sorte nach böhmischer Art gebrauten Bieres. Dagegen kann man die Wiener Biere, die die Mitte zwischen beiden obigen Typen halten, eben deswegen als einen besonderen Typus gelten lassen. Vf. wendet sich lebhaft dagegen, dafs das mit dem Kurzmaischverf. erzeugte Berliner Bier einen neuen Biertypus darstellt, wie WINDISCH behauptet hat.

Was die Herst. von Qualitätsbieren betrifft, so weist Vf. darauf hin, dafs man von jeher aus der Vorderwürze Biere von besserer Qualität erzielt, als aus den Nachwürzen. Man sollte deshalb mit der Malzausbeute nicht über eine gewisse Grenze hinausgehen, um den Geschmack und die Eigenschaften des Bieres nicht nachteilig zu beeinflussen, und lieber die Nachwürze gesondert verarbeiten. In der langen Dauer der Lagerung hat man einen zweiten höchst beherzigenswerten Punkt für die Herst. von Qualitätsbieren, da erst hierbei der gewünschte Ausgleich der Geschmacks- und Riechstoffe des Malzes, des Hopfens und die Gärungsprodd. der Hefe erfolgt. Drittens ist die Infektion der Würze und des Bieres durch fremde Organismen zu beachten. Trotzdem die alten Brauer unter Benutzung warmer Felsenkeller u. unter den denkbar schlechtesten biologischen Verhältnissen arbeiten mufsten, waren die Biere vorzüglich, ja oft besser als die einer mit allen Finessen arbeitenden modernen Brauerei, ein Beweis dafür, dafs eine aus nicht völlig ausgelangtem Malze erzeugte Würze der Entw. von Bierschädlingen nicht so Vorschub leistet, wie eine andere, welche die höchstmöglichste Menge von Malz- und Treberbestandteilen enthält. (Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei und Malzfabrikation. Nov.

[30/9.* 1905]. Sep. v. Vf. Vortrag auf der Generalvers. der Vereines Österr. Versuchsstation u. Akademie für Brauindustrie in Wien.) Woy.

Utz, *Über eine Kaffeeglasur.* Eine neu empfohlene Kaffeeglasur bestand aus kleinen, hellen und dunklen, braun gefärbten, unregelmäßig geformten Harzstückchen mit glattem, glänzendem Bruch, die sich leicht zu einem feinen, gelben Pulver zerreiben ließen und in 90%ig. A., ebenso in Eg. vollständig l. waren. Die Lsg. in Eg. gab mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 starke Rotfärbung. D^{15}. 1,076, SZ. (indirekt) 182,52, VZ. 224,64. Die Kaffeeglasur dürfte demnach lediglich aus einer besseren Sorte von Kolophonium bestehen. Nach den Angaben der Fabrik kosten 100 kg 160 M. gegen 40 M. für Kolophonium bester Qualität. (Chem.-Ztg. **29**. 1281. 13/12. 1905. Würzburg. Chem. Abteil. der hygien.-chem. Untersuchungs-Stat.) Woy.

E. Lepère, *Zum Altersprozeß der Teigwaren.* Im Anschluß an seine Mitteilung (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 250; C. **1905**. II. 792) berichtet Vf. über einen weiteren Fall von auffälliger Zers. der Lecithinphosphorsäure. Die Probe Eiernudeln, die zwar äußerlich unansehnlich war, hatte normalen Geruch und Geschmack und zeigte 14,56% Feuchtigkeit, in der Trockensubstanz 2,72% Ätherextrakt, 0,306% Gesamt-P_2O_5, 0,0252% Lecithin-P_2O_5. Während also Ätherextrakt und Gesamt-P_2O_5 auf Vorhandensein von 2 Eiern schließen lassen, eine Annahme, die noch durch den positiven Ausfall der Cholesterinrk. gestützt wird, wäre nach dem Lecithin-P_2O_5-Wert der Eigehalt gleich Null. Auffallend ist der hohe Feuchtigkeitsgehalt der Probe, ob hier aber Ursache oder Wrkg. der Zers. vorliegt, läßt sich nicht entscheiden, Erfahrungen wie die vorliegende lassen die Heranziehung der Lecithin-P_2O_5 als überhaupt überflüssig erscheinen. Ätherextrakt und Gesamt-P_2O_5 genügen zur Beurteilung. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 461—62. 15/12. [24/10.] 1905. Leipzig. Lab. Dr. Kallir.) Woy.

Mansfeld, *Bericht über die Tätigkeit des Laboratoriums des Österreichischen Apothekervereins für das Jahr 1904.* Von 1228 untersuchten Proben boten 233 Anlaß zu einer Beanstandung. Eine Probe *Kognak* erwies sich durch Mangel an Furfurol und höheren Alkoholen als Kunstprod., eine andere durch übergroße Mengen höherer Alkohole als aromatisiert. Ein aus Frankreich bezogener Kognak enthielt über 1% Glycerin, 2 Proben enthielten Kupfer. 3 *Likör*proben enthielten unreinen Stärkezucker. Der Likör „*Fernet Banca*“ enthielt Aloe. Es wurde ein Fall von fadenziehenden *Brotes* beobachtet. Die Fälschung von *Butterschmalz* mit fremden Fetten zeigen ein Zunahme, besonders werden Zusätze von Kokosfett immer häufiger. Ein als „vegetabilisches Rot“ bezeichneter *Farbstoff* war ein Orseilleauszug. Da dieser Farbstoff sich in vieler Beziehung den Teerfarbstoffen gleich verhält, ist eine Verwechslung mit nicht gestatteten Teerfarbstoffen leicht möglich. In einer *Wurst* fand sich ein Rattenbein. Eine Probe *Kaviar* amerikanischer Herkunft war künstlich gefärbt, wozu ein blauer Azofarbstoff gedient hatte. Eine Probe *indischer Feigen* enthielt 69,9% W., 1,49% Mineralbestandteile, 0,56% Fett, 0,28% freie S., als Äpfelsäure berechnet, 1,76% Zucker. Der Rest bestand aus Holzfaser und einem Pflanzengummi, der dem Tragant ähnlich war. 500 g Substanz lieferten bei der Vergärung 10 g A. von aromatischem Geschmack, so daß diese Früchte sich vorteilhaft zur Herst. eines Branntweins eignen würden. Eine Probe *Tomaten* war mit einem roten Teerfarbstoff gefärbt. Ein „*Kaffeeauszug*“ war gebrannte Melasse, enthielt 9,3% Asche, aber kein Kaffeïn. „*Ökonomiekaffee*“ ist ein Gemisch von Kaffee und Zichorie mit Saccharinzusatz. Konserviertes *Gelbei* enthielt teils Borsäure, teils Hexamethylentetramin. *Fromms Konglutinmehl* für Diabetiker enthielt 68,6% Stärke. Ein aus Kokosnüssen hergestelltes *Nährmittel*

amerikanischer Herkunft zeigte 3,8% W., 1,04% Asche, 49,4% Fett, 6,2% Protein, 7,6% Holzfaser, 31,9% Extraktstoffe, meist Zucker. Ein *Milchkonservierungsmittel* bestand aus Milchzucker mit 10% $NaHCO_3$. In mehreren *Milch*proben wurde Borsäure nachgewiesen. Eine Probe *Petroleum* hatte den Flammpunkt 17°. Eine Probe *Thee* mit nur 24,6% Extrakt und unter 32% liegender Menge in W. l. Teile der Asche war schon extrahiert. Vergiftungen nach Genuſs von *Vanillecreme* dürfte auf B. von Ptomainen zurückzuführen sein. *Aluminiumgeschirre* werden nicht nur von 4%iger Essigsäure, sondern auch von Sodalsg. in der Kälte sehr merklich angegriffen, so daſs sie sich nur für neutrale Fll. eignen. Ein *Putsmittel* bestand aus 84,5% W., 4,0% Stärke, 0,5% Seife, 2,0% Stearinsäure, 5% Japanwachs, 4,0% Paraffin. Eine *Bartseife* war ein Gemisch gewöhnlicher Fettseife mit Kaliseife u. Glycerin. Sie enthielt 18,3% W., 4,4% Na_2O, 5,2% K_2O, 63,4% Fettsäure, 6,5% Glycerin. (Rev. intern. falsific. **18**. 138—42. Sept. Okt. 1905.) Woy.

Medizinische Chemie.

P. Morawitz u. R. Dietschy, *Über Albumosurie, nebst Bemerkungen über das Vorkommen von Albumosen im Blut.* Vff. untersuchten die Urine von 82 fiebernden Kranken auf Albumosen. Die vorherige Enteiweiſsung des Harnes geschah nach folgender Methode. 500 ccm mit saurem phosphorsaurem Kalium schwach angesäuerter Urin werden mit dem doppelten Volumen 96% A. im Wasserbade 5 bis 6 Stunden gekocht, bei einer Temperatur von 80—90°. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Filtrat bei 50—60° auf etwa 300 ccm eingeengt u. dann nach Hinzufügen von wenig verd. H_2SO_4 (2 ccm auf 100 ccm Urin) mit Zinksulfat in Substanz gesättigt. Es wird filtriert, der Nd. zur Entfernung des Urobilins 24 Stunden mit absol. A. extrahiert. — Mit dem Wasserextrakt des Nd. wird die Biuretrk. angestellt. — Mit Hilfe dieser Methode gelingt es, sekundäre Albumosen im Urin in einer Verdünnung von 1:5000 bis 1:10000 nachzuweisen, wenn man von 500 ccm Urin ausgeht. — Vff. fanden Albumosen nur bei fieberhaften Krankheiten, u. zwar in 37,5% der Fälle. Die Lehre von der febrilen Albumosurie ist nicht hinreichend begründet. Man hat vorläufig keinen Grund, das Auftreten von Albumosen im Urin von anderen Momenten als von der Resorption zerfallenen Zellmateriales abhängig zu machen. — Im Anschluſs an diese Verss. teilen Vff. einige weitere mit, die sich auf die Frage des Vorhandenseins von Albumosen im Blutplasma beziehen. Die Verss. ergaben, daſs die bei Verarbeitung von Blut erhaltenen, nicht koagulierten eiweiſsähnlichen Substanzen nicht dem Plasma, sondern den Blutkörperchen entstammten. Vff. sind geneigt, die Rk. auf nicht koaguliertes Globin, resp. Hämoglobin zu beziehen. Bei der Beurteilung positiver Albumosenbefunde im Blute wird in Zukunft recht groſse Vorsicht notwendig sein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 88—103. 12/12. 1905. Straſsburg. Mediz. Klinik.) Rona.

Archibald E. Garrod und T. Shirley Hele, *Die Gleichmäſsigkeit in der Ausscheidung von Homogentisinsäure bei der Alkaptonurie.* Beobachtungen an zwei Fällen von Alkaptonurie zeigten in Übereinstimmung mit den in der Literatur niedergelegten Befunden, daſs die durchschnittliche Menge der ausgeschiedenen Homogentisinsäure völlig gleichmäſsig ist, wenn man die Zus. der Diät, das Alter der Patienten und die Unvollkommenheit der Bestimmungsmethode berücksichtigt. In fünf Fällen, in denen der Quotient Homogentisinsäure: Gesamt-N im Harn bestimmt worden ist, schwankte dessen Wert innerhalb enger Grenzen (40,1—49,6:100), obgleich keine feste Diät eingehalten wurde. Es ist mehr als wahrscheinlich, daſs nur ein Grad der Alkaptonurie existiert, in dem Sinne, daſs die ausgeschiedene

Homogentisinsäure das ganze Tyrosin und das Phenylalanin des abgebauten Eiweiskörpers repräsentiert. (Journ. of Physiology **33**. 198—205. 19/12. 1905. St. Bartholomew's Hospital. Chem.-path. Lab.) RONA.

Archibald E. Garrod und **W. H. Hurtley**, *Über die Bestimmung der Homogentisinsäure im Harn mittels der Methode von Wolkow und Baumann.* Bei der Best. der Homogentisinsäure nach WOLKOW und BAUMANN ist eine 8%ig. Ammoniaklsg. anzuwenden; bei einer 3%ig. Lsg. ist die Reduktion in 5 Minuten nicht vollständig. Zusatz eines grofsen Überschusses von HCl ist sorgfältig zu vermeiden. — Die von C. T. MÖRNER vorgeschlagene Korrektion: Subtraktion von 0,3 ccm $^1/_{10}$-n. Ag-Lsg. für je 10 ccm Harn entspricht so gut, wie eine allgemeine Korrektion für eine so unbestimmte Menge wie die der Harnsäure im Harn entsprechen kann. (Journ. of Physiology **33**. 206—10. 19/12. 1905. St. Bartholomew's Hospital. Chem.-path. Lab.) RONA.

Utz, *Über den Ersatz der Ehrlichschen Diazoreaktion durch die Methylenblaureaktion.* RUSSO (Rif. med. **1905**. Nr. 19) empfiehlt an Stelle der Diazork. die Methylenblaurk. in folgender leichterer Ausführung: Man setzt 4 Tropfen einer klaren MERCKschen Methylenblaulsg. 1:1000 zu 4—5 ccm Harn; bei typhösen Krankheiten, Masern, Pocken, Tuberkulose etc. wandelt sich das Blau sofort in Grün bis Smaragdgrün um; das Ausbleiben dieses Farbenumschlages soll sicher die Heilung andeuten. — Der Vf. setzt Zweifel in die leichtere Ausführbarkeit und hauptsächlich in die Brauchbarkeit dieser Rk. Jeder zuckerhaltige Harn gibt die Methylenblaurk., auch normaler, zuckerfreier Harn zeigt oft ein beträchtliches Reduktionsvermögen gegen Methylenblau; zur Vermeidung von Fehlschlüssen ist deshalb vor dieser Rk. zu warnen. (Pharm. Centr.-H. **46**. 895. 23/11. 1905. Würzburg.) BLOCH.

Pharmazeutische Chemie.

W. Gössling, *Die Alkaloide der Puringruppe.* Beschreibung der physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften der in den Pflanzen sich findenden Purinalkaloide (*Xanthinbasen*). Schilderung von Kaffeïn (oder Koffeïn, Theïn, Ersatzmittel Kaffeïnnatriumbenzoat, resp. -salicylat) und kaffeïnsulfosauren Salzen (Symphorolen), Jodokoffeïn, Koffeïnjodol, Chloralkoffeïn; Theobromin (Ersatzmittel Diuretin, Uropherin und Barutin); Theophyllin (oder Theocin); der nicht medizinisch verwendeten Basen Xanthin, Hypoxanthin, Guanin u. Adenin; der aufklärenden Arbeiten u. Synthesen EMIL FISCHERs u. der Synthesen TRAUBEs. (Apoth.-Ztg. **20**. 1017—18. 20/12. 1029—31. 23/12. 1905.) BLOCH.

Friedrich Eschbaum, *Kritik der amtlichen Prüfungsmethoden der Spirituspräparate.* Vf. zieht es vor, die LÉGALsche Nitroprussidprobe anstatt mit dem Destillat des Spirituspräparates mit diesem direkt anzustellen; vgl. Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 133; C. **1904**. I. 1286. Bei einigen wenigen, intensiv gefärbten Präparaten, wie Katechu-, Ratanhia- und Aloetinktur, ist es unerläfslich, bei anderen, weniger gefärbten unter Umständen ratsam, dieselben zuvor durch Bleiessig zu entfärben. Man verd. die zu untersuchende Fl. mit 1—2 Teilen W., setzt einen Überschufs von Bleiessig zu, filtriert, gibt zu dem farblosen Filtrat Natronlauge und, unbekümmert um den entstandenen Nd., Nitroprussidnatriumlsg. und darauf Eg. — Von besonderer Bedeutung ist diese Modifikation der Methode für schwefelhaltige Fll., wie *Senf-* und *Löffelkrautspiritus*. Durch den Bleiessig werden die störenden Einflüsse eines alten, ganz dunkelgelb gewordenen und diejenigen eines

künstlichen Senföles (vgl. E. SCHMIDT und GAZE, Arch. der Pharm. **243**. 555; C. **1905**. II. 1817) völlig beseitigt. Man versetzt den betreffenden Senfspiritus mit einem Überschufs von Natronlauge und Bleiessig, erhitzt zum Sieden, wobei man das Reagensrohr mit dem Daumen verschliefst, kühlt, ohne den Daumen zu lüften, durch k. W. wieder ab, filtriert und gibt zum farblosen Filtrat Nitroprussidnatriumlsg. und Eg. — Der Spiritus coeruleus, welchen man durch Bleiessig nicht entfärben kann, läfst sich unter Zuhilfenahme eines Testpräparates ebenfalls direkt prüfen. Bei der Jodtinktur mufs das Jod zuvor durch gepulvertes Natriumthiosulfat gebunden werden.

Auch beim *Ameisenspiritus* (vgl. GADAMER, Apoth.-Ztg. **20**. 807; C. **1905**. II. 1461) gelingt die Probe glatt, wenn man den Zusatz von Nitroprussidnatrium nicht zu knapp bemifst. Überhaupt sollte anstatt der vorgeschriebenen 2,5%ig. Lsg. eine gesättigte Nitroprussidnatriumlsg., von der mehrere Tropfen für die Rk. verwendet werden müssen, genommen werden. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 353—58. [9/11.* 1905.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Arthur Horowitz, *Arhovin*. In Erwiderung auf die Angabe ANSELMINOs (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 202; C. **1905**. II. 785), dafs das Arhovin lediglich ein Gemisch von Thymol, Benzoesäureäthylester und Diphenylamin sein dürfte, erklärt Vf., dafs das Präparat ein Additionsprod. des Diphenylamins und der esterifizierten Thymylbenzoesäure, also eine Verb. im weiteren Sinne sei. Demgegenüber hält **O. Anselmino** unter Zurückweisung der ihm vom Vf. gemachten Vorwürfe seine eingangs erwähnten Behauptungen aufrecht. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 263—65. Berlin, bezw. Greifswald.) DÜSTERBEHN.

J. F. Suyver, *Dr. Thijssens Säure- oder Anissirup*, wie er von der Firma Dr. J. P. G. GELAUFF & Co. zu Nieuwer Amstel als Beruhigungsmittel für Kinder in den Handel gebracht wird, ist wegen seines Gehalts an Papaverbestandteilen als gefährliches Gift anzusehen und dementsprechend zu behandeln. (Pharmaceutisch Weekblad **42**. 1040—42. 16/12. [Nov.] 1905. Amsterdam.) LEIMBACH.

Agrikulturchemie.

W. F. Sutherst, *Saurer oder basischer Phosphatdünger*. Man gibt die Phosphorsäure gewöhnlich in der Form des sauren Superphosphats, in welcher sie von organischen SS. und daher auch von den Wurzelfasern gelöst wird. Enthält dagegen der Boden Eisenoxyd, so bildet sich unl. Eisenphosphat, welches von den Pflanzen nicht aufgenommen werden kann. Basisches Phosphat dagegen ist bei einem Überschufs von Kalk zwar in W. unl., dagegen langsam l. in organischen SS. Daher wird auch basisches Calciumphosphat von den Wurzeln zur Ernährung verwandt. Der Zusatz von basischem Phosphatdünger wird sich daher, besonders für kalkarmen Boden, gut eignen. Verss. im Grofsen zeigten, dafs bei Düngung mit basischer Schlacke und mit basischem Superphosphat ein um 25% höherer Ertrag erzielt wurde, als mit dem gewöhnlichen Superphosphat. (Chem. News **92**. 274—75. 15/12. 1905. Tamworth. Agricultural College.) SACKUR.

F. Barnstein, *Untersuchungen über die Futtermittel des Handels, veranlafst 1890 auf Grund der Beschlüsse in Bernburg und Bremen durch den Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche. XXXV. Gerste*. Zusammenfassende Darst. über folgende die Gerste betreffende Punkte: 1. Botanisches, Ursprung und Verbreitung. 2. Chemische Zus., Verdaulichkeit. 3. Gerste als Futtermittel.

4. Anatomie des Gerstenkorns. 5. Die Mikroorganismen der Gerstenkörner. 6. Graupenfabrikation. 7. Die Unters. der Gerstenkleie. 8. Zolltechnische Prüfung der Gerstenkleie. 9. Chemische Zus., Verfütterung und Verdaulichkeit der Gerstenkleie; zum Schluſs die Best. des Sandes im Gerstenfutter. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 275—305. 8/12. 1905. Möckern. Landw. Versuchsstation.) Rona.

F. Honcamp, M. Popp und **J. Volhard**, *Untersuchungen über den Nährwert und die Verdaulichkeit von schalenreichem Baumwollsaatmehl und getrockneten Hefe-rückständen.* Vff. stellten Fütterungsverss. an zwei ausgewachsenen Hammeln 1. mit Baumwollsaatmehl aus ungeschälten Samen, 2. mit getrockneten Heferückständen an, um die Verdaulichkeit und Bekömmlichkeit dieser Futtermittel zu ermitteln. — Das zu den Verss. verwandte ungeschälte Baumwollsaatmehl, von dem pro Kopf und Tag 250 g verfüttert wurden, enthielt, auf Trockensubstanz berechnet, 94,13 organische Substanz, 29,96 Rohprotein, 33,62 N-freie Extraktstoffe, 6,58 Rohfett, 23,96 Rohfaser und 5,82 Asche. Nach dem mikroskopischen Befunde waren in der Probe ca. 45% grobe Schalen von mehr als 1,5 mm Durchmesser vorhanden. Die gefundenen Verdauungskoeffizienten waren in Prozenten: Trockensubstanz 54,1, organische Substanz 55,7, Rohprotein 73,2, N-freie Extraktivstoffe 54,6. Fett 100,0, Rohfaser 23,1. Wie die Verss. lehren, kann die Zus. und der Nährwert dieses Futtermittels keineswegs als ungünstig bezeichnet werden, doch liegen die Verdauungskoeffizienten aller Nährstoffgruppen beim ungeschälten Mehle niedriger als bei den aus geschälten Rückständen hergestellten, ersteres ist auch infolge des hohen Gehaltes an fast unverdaulichen Schalen als schwer verdaulich zu bezeichnen. — Zus. der zur Verfütterung verwandten Heferückstände (250 g pro Kopf und Tag) war: 94,05 organische Substanz, 56,09 Rohprotein, 37,32 N-freie Extraktivstoffe, 3,27 Rohfett und 5,95 Asche. Rohfaser war nur in minimaler Menge (0,13) vorhanden; aufserdem enthielt das Präparat 3,57% NaCl, alles auf Trockensubstanz berechnet. Die Verdauungskoeffizienten waren in Prozenten: Trockensubstanz 79,0, organische Substanz 81,5, Rohprotein 86,6, N-freie Extraktivstoffe 81,5, Fett 38,2. — Trotz dieser guten Erfahrungen dürfte jedoch die Bedeutung der getrockneten Heferückstände als Kraftfuttermittel nur eine lokale bleiben. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 263—74. 8/12. 1905. Möckern. Königl. landw. Versuchsstation.) Rona.

O. Kellner, A. Köhler, W. Zielstorff, F. Barnstein, *Vergleichende Versuche über die Verdauung von Wiesenheu und Haferstroh durch Rind und Schaf.* Die Verss. zeigen, dafs von den N-freien Extraktstoffen und der Rohfaser des Wiesenheues eine geringe, von denselben Stoffen des Haferstrohes eine gröfsere Menge im Verdauungsapparat des Rindes mehr gelöst, bezw. zersetzt wird, als beim Schaf. Im allgemeinen sind Unterschiede im Verdauungsvermögen von Rind u. Schaf nur bei den schwerer verdaulichen Futterstoffen (geringen Heusorten, Stroh- u. Spreuarten, Spelzen), nicht aber bei den leichter verdaulichen Futterstoffen zu erwarten. Die Unterschiede in der „Ausnützung“ des Futters dürften vor allem auf eine stärkere, bezw. länger andauernde Tätigkeit der niederen Organismen in den letzten Darmabschnitten des Rindes zurückzuführen sein. (Landw. Ver.-Stat. **63**. 313—19. 8/12. 1905. Möckern. Landw. Versuchsstation.) Rona.

Klein, *Schweinefütterungsversuche mit Trocken-Zuckerschnitzeln und Trocken-Kartoffelpülpe.* Die Verwendung von Abfällen der landwirtschaftlich-technischen Nebengewerbe zu Fütterungszwecken hat bisher in nennenswertem Umfang nur in der Rindviehhaltung Platz gegriffen. Vfs. Verss. bezwecken den Nachweis, ob sich diese Futterstoffe, insbesondere Trocken-Zuckerschnitzel u. Trocken-Kartoffelpülpe, auch für die Ernährung und Mästung von Schweinen eignen. Das Kontrollpaar

Schweine erhielt nur Gerstenschrot u. Magermilch. Bei den anderen Tieren wurde ein Teil der Gerste durch obige Futterstoffe ersetzt, der größere Teil der Magermilch durch Walmehl, später durch Fischmehl. Bei der Zus. der Rationen wurde darauf gesehen, daſs die einzelnen Paare annähernd gleiche Mengen organischer Substanz erhielten, u. das Nährstoffverhältnis wenigstens nicht zu stark voneinander verschieden war. Die Verss. umfaſsten einen Zeitraum von 25 Wochen. Bei der Trocken-Kartoffelpülpe wurden die bezüglichen Rationen fast gleich gut ausgenützt, wie die reine Gerste-Magermilchration des Kontrollpaares. Die Zuckerschnitzelration ist entschieden bei weitem nicht so gut ausgenützt worden, als die reine Gerstenration. Doch war die Gerste hinsichtlich ihrer Bekömmlichkeit sowohl der Kartoffel-Trockenpülpe, als auch noch mehr den Trocken-Zuckerschnitzeln überlegen, als das Kontrollpaar im Gegensatz zu den übrigen Tieren, welche die ihnen vorgelegten Futtermengen kaum bewältigen konnten, stets die regste Freſslust zeigte u. offenbar befähigt gewesen wäre, eine erheblich stärkere Ration zu vertragen. Die Trocken-Zuckerschnitzelfütterung hat sich auch in pekuniärer Beziehung sehr ungünstig erwiesen, wogegen die Trocken-Kartoffelpülpe in einem vorteilhaften Lichte erscheint. Das erhaltene Fleisch hatte durchweg einen hochfeinen Geschmack und lieſs keinen Unterschied zwischen den verschieden gefütterten Tieren erkennen. In den Konstanten des Fettes waren die Unterschiede nur sehr geringfügig. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. 529—37. Dez. 1905. Proskau.) WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

Fréd. Wallerant, *Über die Beschaffenheit der kristallisierten Körper.* Wenn man daran denkt, daſs das Ammoniumnitrat gedehnt werden kann, ohne daſs sich die optische Orientierung ändert, oder wenn man die flüssigen Kristalle betrachtet, kommt man zu der Überzeugung, daſs die Moleküle bei der Kristallisation teils orientierend, teils aber auch anziehend aufeinander wirken. Sind die anziehenden Partikeln kräftig, so verteilen sich dieselben in einem bestimmten Netz, und der Körper ist fest, sind sie schwach, so ordnen sie sich parallel an, und der Körper ist flüssig. Sind in zwischenliegenden Fällen die Kristallisationsbedingungen günstig, so resultiert ein von ebenen Flächen begrenzter dehnbarer Kristall, unter ungünstigen Verhältnissen aber werden, wie gewöhnlich beim Ammoniumnitrat, die Flächen nicht eben. Die flüssigen Kristalle zeigen uns auſserdem, daſs die Eigenschaften, welche sich in einer fortlaufenden Reihe ändern, wie beispielsweise die optischen, von der Partikel abhängen, und daſs nur die eine Diskontinuität, wie die Existenz von ebenen oder von Spaltungsflächen, ermöglichenden Eigenschaften zu dem Kristallnetz in Beziehung stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 768—70. [13/11.* 1905.].) HAZARD.

Fréd. Wallerant, *Die weichen und die flüssigen Kristalle.* Die Arbeit enthält die kritische Würdigung der einschlägigen Literatur u. die ausführlichen kristallographischen Erwägungen, welche Vf. zu den (s. vorst. Ref.) angeführten Schlüssen gebracht haben. (Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 260—81. [9/11. 1905.].) HAZARD.

Fréd. Wallerant, *Meriedrie mit beschränkter Symmetrie und oktaedrische Zwillinge.* Sehr wenige Kristalle sind bekannt, deren Netz einen höheren Symmetriegrad aufweist, als er ihrem System zukommt. Vf. beschreibt einen neuen derartigen Fall und erörtert die Symmetrieverhältnisse desselben. Läſst man Ammoniumchlorür und Nickelbromür auskristallisieren, so scheiden sich beim Überschuſs des ersten Salzes doppelbrechende Würfel aus, welche aus sechs Pyramiden mit den

Würfelflächen als Basis bestehen, alsdann bildet sich ein mit allen Eigenschaften des Borasits ausgestattetes wasserhaltiges Doppelsals. Es ist häufig verzwillingt, bildet aber auch trotz seiner rhombischen Symmetrie ganz vollkommene Würfel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 726—27. [6/11.* 1905.].) HAZARD.

Solly, *Neue Minerale.* Im Dolomit von Lengenbach im Binnental wurden folgende neue Minerale gefunden: 1. *Hutchinsonit.* Kleine, rhombische (0,8175 : 1 : 0,7549), durchsichtige, rote oder grauschwarze Prismen. Härte 1,5—2. Nach PRIOR ein Sulfarsenür von Thallium, Blei, Silber, Kupfer mit fast 20% Thallium. — 2. *Smithit.* Monokline (2,2309 : 1 : 1,9657, β = 78° 47′ 30″), wie eine hexagonale, abgeplattete und abgestutzte Pyramide aussehende, hellrote, diamantglänzende, durchsichtige Kristalle. Härte 1,5—2. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Nach PRIOR entspricht die Zus. der Formel $AgAsS_2$. — 3. *Trechmannit* ist den vorigen in der Farbe ähnlich, aber rhomboedrisch (1 : 0,6556). Säulen, zu denen senkrecht vollkommene Spaltbarkeit herrscht. — 4. *Marrit.* Monoklin (0,57634 : 1 : 0,47389, β = 88° 45′). Flächenreiche, metallglänzende Kristalle, undurchsichtig, ohne Spaltbarkeit, Härte 3. — 5. *Lengenbachit* bildet blattartige, oft sehr dünne, vollkommen spaltbare, sehr stark glänzende Kristalle, die wahrscheinlich dem triklinen System angehören. Härte 5,80, Farbe stahlgrau. Undurchsichtig. Nach HUTCHINSON ein Sulfarsenür von Blei mit kleinen Mengen von Silber, Kupfer und Antimon. — 6. *Bowmanit.* Rhomboedrisch (1 : 1,1847). Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}. Gewöhnlich dünne, hexagonale Blättchen zu Rosetten gruppiert, gelegentlich auch oktaederähnliche Gestalten. Durchsichtig, honiggelb, Härte 4,5, D. 3,2. Einachsig, positiv, ziemlich stark doppelbrechend. Nach BOWMAN hauptsächlich ein Calciumaluminiumphosphat mit wenig Eisen und W. (Mineralogical Magazine **14**. 72—82; Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 281—84. Ref. GAUBERT.) HAZARD.

G. C. Hoffmann, *Mineralogische Notizen.* 1. *Chrompikotit* aus Gängen in miocänen Ergußgesteinen zu Scottie Creek bei Mundorff, Lilloet Distrikt, British Columbia. Sammetschwarze, derbe, körnige MM., undurchsichtig bis rot durchscheinend mit halbmetallischem Glanz. Strich graulich bis schwärzlichbraun. Analyse 1. von JOHNSTON. — 2. *Faujasit.* Kleine, milchweiße, oktaedrische Kristalle in Quarz und Flußspat mit Dadolith zu Daisy-Glimmergrube, Ottawa Co., Quebek. Analyse 2. von JOHNSTON. — 3. *Gediegen Antimon.* Lamellare MM. in Calcitgängen in derbem Magnetit, sowie Körnchen und Trümer im Magnetit selbst in der Nähe der Gänge von der Dufferin Ironmine, Madoc Township, Hastings Co., Ontario. JOHNSTON fand 99,89% Sb, 0,02% As, Spur Fe. — 4. *Edenit.* Schöne Exemplare dieses Amphibols (bis 8 kg) aus einem Gange in Grenville Township, Argenteuil Co., Quebek, mit graulichweißem, körnigen Pyroxen, Calcit, grau- bis nelkenbraunem Titanit, Skapolith, Granat, Apatit und Graphit. Fein lamellare MM. mit vollkommener, prismatischer Spaltbarkeit oder bräunlichrote, deutlich pleochroitische, mehr oder weniger durchsichtige, glasglänzende Kristalle. Härte 6 bis 6,5. Analyse 4. von JOHNSTON:

	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O
1.	0,60	55,90	13,83	—	14,64	—	—	15,01	—
2.	48,7	—	17,0	—	—	—	4,6	—	3,2
4.	46,09	—	12,93	0,79	—	0,36	12,91	20,82	2,36

	K_2O	H_2O (100°)	H_2O (über 100°)	F	ab O = F	Summe	D.
1.	—	—	—	—	—	99,98	4,239
2.	—	—	26,0	—	—	99,5	2,07
4.	1,84	0,18	0,48	2,84	1,19	100,41	3,108.

(Annual Report Geol. Survey of Canada **1903**. 11; Z. f. Kristall. **41**. 406. 8/12. 1905. Ottawa. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

G. T. Prior, *Über einen Zusammenhang zwischen Molekularvolumen und chemischer Zusammensetzung bei einigen kristallographisch ähnlichen Mineralien.* DANA suchte zu zeigen, daſs kristallographisch ähnliche Mineralien auch bei chemischer Verschiedenheit einfache Beziehungen ihrer Molekularvolumina (Quotient von Molekulargewicht und D.) aufweisen, daſs also in diesen Fällen die Kristallform lediglich in Beziehung zum Molekularvolumen stehe u. sonst nichts mit der chemischen Zus. zu tun habe. Vf. meint, daſs bei manchen solchen Mineralien auch chemische Beziehungen zu finden seien, wenn auch nicht so nahe, wie bei den gewöhnlichen isomorphen Gruppen. Die Gruppe Hamlinit-Svanbergit (Z. f. Kristall. **36**. 167; C. **1901**. II. 225) kann durch Sulfate erweitert werden (das Volumen steht in Klammer hinter der Formel): Hamlinit, $AlPO_4 \cdot SrHPO_4 \cdot Al_2(OH)_6$ (142), Florencit, $AlPO_4 \cdot CePO_4 \cdot Al_3(OH)_6$ (143), Svanbergit, $AlPO_4 \cdot SrSO_4 \cdot Al_3(OH)_6$ (140), Beudantit, $FePO_4 \cdot PbSO_4 \cdot Fe_3(OH)_6$ (155), Alunit, $AlSO_4 \cdot KSO_4 \cdot Al_3(OH)_6$ (150), Jarosit, $FeSO_4 \cdot KSO_4 \cdot Fe_3(OH)_6$ (154), Natrojarosit, $FeSO_4 \cdot NaSO_4 \cdot Fe(OH)_6$ (154), Plumbojarosit, $FeSO_4 \cdot Pb^1/_2SO_4 \cdot Fe_3(OH)_6$ (154), Utahit, $FeOHSO_4 \cdot FeOHSO_4 \cdot Fe_3(OH)_6$. — Bei den folgenden Gruppen treten die Beziehungen schon bei den gewöhnlichen Formeln und den aus diesen berechneten Molekularvolumina hervor. 1. Monoklin: Monazit, $CePO_4$ (47), Krokoit, $PbCrO_4$ (54). 2. Monoklin: Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (74), Brushit, $HCaPO_4 \cdot 2H_2O$ (78). 3. Tetragonal-pyramidal-hemiëdrisch: Fergusonit, $YNbO_4$ (47), Scheelit, $CaWO_4$ (48). 4. Rhombisch: Chrysoberyll, $BeAlAlO_4$ (36), Olivin, $MgMgSiO_4$ (44). 5. Rhombisch: Andalusit, Al_2SiO_5 (51), Olivenit, $Cu_2(OH)AsO_4$. 6. Monoklin: Diopsid, $CaMgSi_2O_6$ (66), Spodumen, $LiAlSi_2O_6$ (60). 7. Regulär: Perowskit, $CaTiO_3$ (34), Bixbyit, $FeMnO_3$ (32). 8. Rhomboedrisch: Geikielith, $MgTiO_3$ (30), Ilmenit, $FeTiO_3$ (32), Hämatit, $FeFeO_3$ (30).

Andererseits können die Molekularvolumina kristallographisch ähnlicher Substanzen auf die Statuierung der chemischen Formel hinweisen. Das Molekularvolumen des Zirkons, $ZrSiO_4$, V = 182 : 4,7 = 39, wird nahezu gleich dem des Rutils (TiO_2) V = 80 : 4,2 = 19, wenn letzteres verdoppelt wird, entsprechend der Formel $TiTiO_4$. Solche Beziehungen treten in folgenden Gruppen hervor: 1. Tetragonal: $ZrSiO_4$ (39), Rutil, $TiTiO_4$ (38), Sellait, $MgMgF_4$ (41), Xenotim, YPO_4 (41). — 2. Rhombisch: Brookit, $Ti_2Ti_4O_{12}$ (118), Tantalit, $Fe_2Ta_4O_{12}$ (125) und der monokline Hübnerit, $Mn_2MnW_2O_{12}$ (126). — 3. Rhombisch: Cölestin, $SrSO_4$ (47), Markasit, $FeFeS_4$ (50). — 4. Tetragonal: Kupferkies, $Cu_2Fe_2S_4$ (88), Stannin, Cu_2FeSnS_4 (95). — 5. Rhomboedrisch: Kalkspat, $Ca_2C_2O_6$ (74), Nordenskiöldin, $CaSnB_2O_6$ (65). — 6. Tetragonal: Calomel, Hg_2Cl_2 (72), Matlockit, Pb_2Cl_2O (70), Anatas, Ti_4O_8 (80).

Dagegen haben z. B. die homöomorphen Zinkit (ZnO), Greenockit (CdS), Jodyrit (AgJ) trotz der gleichen Atomanzahl im Molekül u. der engsten kristallographischen Beziehungen die ungleichen Molekularvolumina 15, 30 und 40, auf deren nahesu 1 : 2 : 3 entsprechendes Verhältnis Vf. jedoch hinweist. Auch finden sich Beispiele annähernd gleicher Molekularvolumina bei ähnlichen chemischen Formeln ohne jede kristallographische Ähnlichkeit, wie Skorodit, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ (72), und Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (74), Pucherit, $BiVO_4$ (53), und Cölestin, $SrSO_4$ (47). — Wie bei den im gewöhnlichen Sinne isomorphen Gruppen einzelne Elemente als kristallographisch äquivalent erscheinen, so Gruppen von Elementen bei den vorgenannten Beispielen. Derartige Atomgruppen sind: CaC—NaN, NaSi—CaAl, CeP—PbCr, YNb—CaW, Al_2Si—Cu_2S, $BeAl_2$—$SiMg_2$. In manchen Fällen, besonders bei sehr komplizierten chemischen Molekülen, mag die Äquivalenz gewisser Atomgruppen nur eine annähernde sein und ihre gegenseitige Vertretbarkeit in solchen Mineralien ohne merkliche Änderung der Kristallform bis zu einem gewissen Grad vom „Massen-

effekt" (PENFIELD, Z. f. Kristall. **36**. 552) der anderen Konstituenten des Molekülls abhängen. (Min. Mag. and Journ. of the Min. Soc. London **13**. 217—23; Z. f. Kristall. **41**. 409—11. 8/12. 1905. London. Ref. HINTZE.) ETZOLD.

L. J. Spencer, *Mineralogische Notizen über westaustralische Telluride und die Nichtexistenz von Kalgoorlit und Coolgardit als Mineralspezies.* Die Arbeit ist zum Teil bereits von KRUSCH (Z. f. prakt. Geologie **11**. 321—31; C. **1903**. II. 1203—5) benutzt worden, hier sei über die Telluride folgendes nachgetragen. *Calaverit* ($AuTe_2$) ist das häufigste, goldreichste, zuerst entdeckte Erz. Lichtbroncegelb mit lebhaftem Metallglanz, halbmuscheligem Bruch ohne Spaltbarkeit, anfänglich mit Pyrit verwechselt und fortgeworfen. ROGERS fand neben Spuren von Pb, Bi, Zn die Zus. 1. D. 9,311—9,377. — *Sylvanit* ($AuAgTe_4$). Ziemlich selten, silberweiß mit lebhaftem Metallglanz. Kristallinische MM. mit bis 8 cm langen Spaltungsflächen. HINTZE hatte das Erz zum Krennerit gestellt, die Frage bleibt bis zum Auffinden australischer Kristalle unentschieden. 2. Analyse von CARNOT. — *Petzit*, eisenschwarz, muscheliger Bruch, keine Spaltbarkeit, Metallglanz, äußerlich dem Coloradoit ähnlich. 3. Analyse von WÖLBLING. Vielleicht ein Telluraurat (Ag_3AuTe_2), analog den Sulfantimoniten, weniger wahrscheinlich die Mischung $(Ag,Au)_2Te$, andere Analysen sind wohl mit Gemengen (Petzit oder Hessit mit Calaverit) durchgeführt worden. — *Coloradoit.* Eisenschwarz mit muscheligem Bruch, ziemlich verbreitet. Leicht vor dem Lötrohr schmelzbar, schmilzt auf Kohle schnell, färbt die Flamme lebhaft bläulichgrün, entwickelt dichte, weiße Dämpfe und verschwindet rasch vollständig. Die Analyse 4. bestätigt die Formel HgTe, D. 8,07. Andere Analysen schienen auf Hg_2Te_3 zu deuten. — *Altait.* Vorher nicht bekannt, in geringer Menge in der Great Boulder Propriety-Goldgrube konstatiert. Bleigrau, zuweilen gelblich angelaufen. Kubisch vollkommen spaltbar. Äußerlich zwar Bleiglanz ähnlich, doch wurde mit Lötrohr u. auf nassem Wege Blei und Tellur, sowie die Abwesenheit von Schwefel nachgewiesen:

	Te	Au	Ag	Hg	Cu	Ni	Fe	S	Summe
1.	59,69	38,70	1,66	—	0,21	—	0,18	0,09	100,53
2.	60,45	29,85	9,18	—	0,15	0,10	—	—	99,96
3.	32,60	24,33	40,70	—	0,10	—	0,07	—	99,71
4.	39,38	—	—	60,95	—	—	—	—	100,33.

(Min. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. London **13**. 268—90; Z. f. Kristall. **41**. 413—16. 1/12. 1905. London. Ref. HINTZE.) ETZOLD.

L. J. Spencer, *Kristallformen von Carbiden und Siliciden von Eisen und Mangan (Ferromangan etc.).* MALLARD, RATHKE u. BRAUNS haben bereits konstatiert, daß das Spiegeleisen kristallinisch-blättrige Struktur und weniger Mn hat, während das Ferromangan mit höherem Mn-Gehalt nadelig bis säulig kristallisiert. Das System war nicht sicher zu bestimmen. Trotz teilweisen Ersatzes von C durch Si hatten die vom Vf. untersuchten Kristalle die Zus. des gewöhnlichen Ferromangans. Es wurden die in der Tabelle angegebenen Zahlen gefunden.

4. (Silicoferromangan) enthielt auch 0,17% P und eine Spur Schwefel, bei 6. wurde etwas Graphit zwischen den Kristallen wahrgenommen. Alle Kristalle waren stahlgrau, oft bronzegelb angelaufen, lebhaft metallglänzend, sehr spröde, Härte zwischen 6 und 7, nicht magnetisch. Es konnten scharf zwei Gruppen unterschieden werden: Kristalle mit rhombischer Prismenzone, dabei wurde an 1. durch Endflächen das rhombische System erwiesen (0,65 : 1 : 0,67); ferner Kristalle mit pseudohexagonaler Prismenzone und zwischen 59 und 61° schwankenden Winkeln, an 4. durch Endflächen als triklin bestimmt (0,58 : 1 : 0,66, $\alpha = 85° 12'$, $\beta = 97°$

43′, γ = 90° 39′). Vf. meint, der Unterschied in der Kristallform sei nicht ab-

	Fe	Mn	C	Si	Prismenwinkel
1.	34,80	56,80	3,90	3,31	66° approx.
2.	59,35 60,00	32,50 33,40	6,08 5,85	0,37 0,23	67° 32′
3.	43,10	44,05	6,40	1,35	67° 33′
4.	67,40	20,10	1,63	10,50	60°
5.	wenig	—	—	wenig	—
6.	29,80	61,98	6,83	0,26	—
7.	—	80	—	wenig	—

hängig vom Mn-Gehalte, sondern es liege eine isodimorphe Reihe vor. (Min. Magaz. and Journ. of the Min. Soc. London **13**. 296—302; Z. f. Kristall. **41**. 417 bis 419. 8/12. 1905. London. Ref. HINTZE.) ETZOLD.

R. Brauns, *Über Neubildung von Schwefelkies.* An einem in der Ostsee gefundenen, stark verrosteten Anker haben sich Auswüchse gebildet. Dieselben sind bis 20 cm lang, bis 3,5 cm dick und bestehen aus durch Schwefelkies verkittetem Sand. Der Schwefel stammt von faulenden organischen Substanzen, der Anker lieferte das Eisen. In Mooren findet sich Schwefeleisen namentlich in den tieferen, von der Luft abgeschlossenen Schichten, gelangt es durch Zufall an die Oberfläche, so liefert es durch Oxydation Sulfate und freie Schwefelsäure. H. MINSSEN beschrieb (Mitteilungen des Vereins zur Förderung der Moorkultur im deutschen Reiche **1904**. 1) bis zu 2 cm grofse, wohlausgebildete Durchwachsungskristalle von Gips, die an der Oberfläche eines schlesischen Moors gefunden worden sind. Eine Moorprobe von der Oberfläche des nämlichen Moors enthielt 8,26% Schwefelsäure mit 3,346% freier S., eine solche aus tieferen Schichten 13,757% mit 6,055% freier Schwefelsäure. Dabei ergab die Oberfläche, auf 100 Teile Trockensubstanz berechnet, noch 25,595%, die tieferen Schichten noch 37,154% unzersetztes zweifach Schwefeleisen. Die Gesamtmenge der an Eisenoxydul gebundenen, der freien und der noch als Schwefeleisen vorhandenen Schwefelsäure berechnet MINSSEN pro Hektar an der Oberfläche von 0—20 cm Tiefe zu 203 458 kg, in der Tiefe von 20—60 cm zu 1 084 000 kg. Es leuchtet ein, welche Bedeutung der Nachweis der B. so bedeutender Eisenkiesmengen in geologisch kurzer Zeit bei der Diskussion über die B. von Kieslagerstätten haben kann. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1905**. 714—16. [1/12.* 1905.] Kiel.) HAZARD.

R. H. Solly, *Bleisulfarsenite aus dem Binnental. Teil IV. Seligmannit; mit einer ergänzenden Notiz über Baumhauerit.* Am Seligmannit wurde Härte 3 und 0,9233 : 1 : 0,8734 konstatiert, im übrigen siehe Z. f. Kristall. **37**. 321; C. **1903**. I. 1369. (Min. Magaz. London **13**. 336—41; Z. f. Kristall. **41**. 421—23. 8/12. 1905. Cambridge. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

W. B. Giles, *Bakerit (ein neues Calciumborosilikat) und Howlit aus Californien. Bakerit*, $8CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$, bildet grofse Adern und Knoten in den Minen der Borax Consolidated Company in der Mohavewüste im Bezirk San Bernardino. Er ist amorph, porzellanartig, weifs oder blafsgrün, Härte 4,5, D. 2,73. Analyse 1a. weifs, 1b. blafsgrün. — *Howlit*, bisher nur aus Neuschottland bekannt, ist in den genannten Minen reichlich vorhanden, zum Teil in grofsen, zerreiblichen MM kleiner, weicher, schuppiger Kristalle, zum Teil in harten, felsähnlichen, amorphen MM. und dient zur Borsäuregewinnung. Begleiter sind Natroborocalcit und Colemanit. 2a. weifse, schuppige Kristalle, 2b. amorphe, weifse MM.

	B_2O_3	CaO	SiO_2	H_2O	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	$Na_2O + MgO$
1a.	27,74	34,88	28,45	8,30	0,63	—
1b.	26,85	35,22	28,05	8,66	1,22	—
2a.	44,38	28,45	15,50	11,58	—	0,09
2b.	43,78	28,44	15,33	11,39	—	1,06.

(Min. Magaz. London **13**. 353—55; Z. f. Kristall. **41**. 424—25. 8/12. 1905. Leyton. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

A. Bygdén, *Analysen einiger Mineralien von Gellivare Malmberg.* In einer der Gellivare-Gruben, Selet, ist das Eisenerz von einer eigentümlichen Breccie begleitet, die mit den mittelschwedischen Skarnbildungen verglichen worden ist. In derselben finden sich auf Hohlräumen *Desmin* (Analyse 1, danach die Formel $2RO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 13SiO_2 + 14H_2O$) und *Chabasit* (Analyse 2, danach $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 6H_2O$, u. 3. mit D. 2,09, wonach die Formel $2RO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 + 13H_2O$ lautet).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	SrO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	58,22	14,68	0,22	0,11	7,66	—	0,51	0,44	18,22	100,06
2.	47,39	18,66	0,20	0,29	8,34	0,96	0,44	2,17	21,85	100,30
3.	49,87	17,21	0,49	0,46	7,74	0,61	0,30	2,27	21,15	100,10.

(Bulletin Geol. Inst. Univ. Upsala **6**. 92; Z. f. Kristall. **41**. 429—30. 8/12. 1905. Upsala. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

H. A. Miers, *Experimentelle Geologie.* Vf. bespricht in dem vor der British Association for the Advancement of Science in Südafrika 1905 gehaltenen Vortrage die wichtigsten neueren experimentell geologischen Arbeiten, und zwar in erster Linie die von VAN'T HOFF, DOELTER u. VOGT. Er kommt zu dem Schlufs, „dafs die meisten, wenn nicht alle Züge in der Gesteinsentwicklung den gewöhnlichen Vorgängen der Kristallisation gleichlaufend sind, dafs aber Bewegung, Übersättigung u. Unterkühlung die wichtigsten Faktoren sind." (Naturw. Rundsch. **20**. 621—24. [7/12.*] 637—41. [4/12.*] 1905.) ETZOLD.

L. Collot, *Diffusion von Barium und Strontium in sedimentären Gesteinen; Entstehung von Pseudomorphosen und Pseudoorganismen.* Vf. berichtet über Beobachtungen an Fossilien, welche zeigen, dafs Ba und Sr in die verschiedensten geologischen Sedimente gelangen, hier mancherlei Umwandlungen erleiden u. Gestalten annehmen können, die sehr an Organismen erinnern. So sind die Astraea confluens MICHELINs und die Stellispongia fasciculata D'ORBIGNYs nichts anderes als zum Teil in Calcit übergegangene kugelige Konkretionen von Baryt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 832—34. [20/11.* 1905].) HAZARD.

J. Park, *Notizen über das Vorkommen von gediegen Blei zu Parapara, Collingwood.* Kleine unregelmäfsige Kügelchen (1—4 mm) und dicke Platten (von 2,5 bis 10 mm Länge) von weichem gediegen Blei kommen in beträchtlicher Menge (etwa 11 kg auf 3 kg Gold) in Goldseifen zu Parapara, Collingwood Co., Neu-Seeland, vor. Das Blei ist geschmeidig und enthält Spuren von Au und Ag. Es ist sonst vollkommen rein, namentlich frei von Arsen und Antimon. Der Ursprung ist nicht festgestellt, in der Nähe stehen Kalk, Quarzit, Glimmer und Talkschiefer, sowie Gabbro an. (Trans. New-Zealand Inst. **35**. 403—4; Z. f. Kristall. **41**. 407—8. 8/12. 1905. Otago. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

H. C. Jenkins, *Über ein interessantes Vorkommen von Gold in Victoria.* Gold kommt zu Clombinane bei Wandong an der Melbourne-Sydney-Eisenbahn vor, mit

Quarz, Limonit, Antimonit und sekundärem Antimonoxyd in kleinen vertikalen Trümern, die einen 15—60 m mächtigen Gang eines „indermediären" Eruptivgesteins durchqueren. Die Trümer verschwinden etwa 30 cm von den Ganggrenzen, als ob sie Kontraktionsspalten erfüllten. Das Gold liegt hauptsächlich auf dem Antimonit sowie auf und in Quarzkristallen, ist also die jüngste B. und wurde auf früher gebildetem Antimonit, wahrscheinlich auch mittels desselben präzipitiert. (Rep. Australasian Assoc. for Advancement of Science **9**. 308; Z. f. Kristall. **41**. 407. 8/12. 1905. Melbourne. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Richard Pilz, *Die Bleiglanzlagerstätten von Mazarrón in Spanien.* Eine Eruptivmasse, die sich zu Andesit u. Dazit differenziert erweist, setzt in aus Kalkstein, Dolomit und Schiefer bestehendem Urgebirge auf, trägt noch Schollen von solchem und wird von in ungestörter Lagerung befindlichen, tertiären Kalksteinen, Mergeln und Konglomeraten überlagert. Durch Kontraktion des erstarrenden Magmas und durch postvulkanische Prozesse sind Spalten entstanden, die namentlich den Dazit, aber auch eingeschlossene Schollen von Glimmerschiefer, Amphibolit, Dolomit und Quarzit durchsetzen oder im Kontakt zwischen Dazit und solchen Schollen auftreten. Hauptsächlich sind auf den Gängen Eisen-, Perl-, Braunspat zum Absatz gelangt, außer diesen finden sich noch Schwerspat, Quarz und Gips. Das hauptsächlichste Erz ist Bleiglanz mit einem Maximalgehalt von 81% Blei u. 2—3 Unzen Silber pro Zentner Blei. Weitere Erze sind Zinkblende mit wenig Silber (in einem Falle 30 g pro Tonne), Pyrit, Markasit (mit einmal 120 g Silber pro Tonne), Kupferkies, Magneteisenerz, Eisenglanz, Quecksilber (?) etc. Die paragenetischen Verhältnisse sind nicht konstant, sicher ist nur, daß die Zinkblende älter ist als der Bleiglanz. Erstere findet sich nur auf den Gängen mit Eisen- u. Schwerspat als Hauptgangarten, nicht auf denen mit Perlspat. Magnetit ist stets mit Zinkblende vergesellschaftet, Quarz mit Eisen- und Schwerspat. Am reichsten sind gewöhnlich die Stellen, wo sich mehrere Gänge zusammenscharen, ferner die, wo die Gänge von Urgebirgsschollen abgeschnitten werden, schließlich solche, wo die Gänge dem Kontakt zwischen dem Dazit und den Schollen folgen. Als Regel für die Erzführung hat sich bei den in den Eruptivmassen aufsetzenden Gängen ergeben, daß diese Erzführung an den quarzführenden glimmerarmen Andesit gebunden ist. Je quarzärmer und glimmerreicher der Andesit ist, desto geringer ist die Hoffnung auf Erzreichtum der Gänge. Zu erwähnen ist noch, daß die Gesteine durch Thermalwässer vielerorts gebleicht u. kaolinisiert worden sind, daß schwefelsäurehaltige Wässer Alaunsteinbildungen verursacht haben, und daß schließlich Kohlensäureexhalationen dem Bergbau lästig, ja gefährlich werden. Der Bergbau von Mazarrón ist sehr alt, vielleicht haben ihn schon die Phönizier aufgenommen; unter der römischen Herrschaft erreichte er eine hohe Blüte, ruhte dann lange Zeit, wurde aber Ende des vorigen Jahrhunderts wieder so ergiebig, daß die Grube Triunfo von 1888—1904 rund 155000 t 60%ig. Bleiglanz brachte. Jetzt scheint die Höhe überschritten zu sein; ob die in jüngster Zeit im Coto Fortuna begonnene bergbauliche Tätigkeit eine neue Blüte bringen wird, kann erst die Zukunft lehren. (Z. f. prakt. Geologie **13**. 385—409. [5/11.* 1905].) ETZOLD.

J. B. Scrivenor, *1. Anatas in der Trias von Mittelengland. 2. Ein besonderes Vorkommen von Magnetit im Oberen Buntsandstein.* Im Keupersandstein und Buntsandstein großer Strecken von Mittelengland finden sich zahlreiche Anataskristalle von 0,025—0,17 mm Durchmesser, die meist farblos sind. Während die begleitenden Zirkone, Rutile, Turmaline, Staurolithe zumeist deutlich gerundet sind, besitzen die Anatase scharfe Ausbildung und sind wohl sekundär aus Ilmenit und Sphen entstanden mit Leukoxen als Zwischenprod. — Sehr kleine, wohlausgebildete Oktaeder

und Würfel im Oberen Buntsandstein bei Hinksford sind vermutlich entweder aus Siderit, dem ursprünglichen Zement des Sandsteins, durch Oxydation entstanden, oder es sind wahrscheinlicher Pseudomorphosen nach Pyrit. (Min. Magazine. London **13**. 348—52; Z. f. Kristall. **41**. 424. 8/12. 1905. London. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

T. H. Holland, *Die Glimmervorkommen in Indien.* Eine eingehende Beschreibung der mineralogischen und chemischen Beschaffenheit, des geologischen Vorkommens, der geographischen Verbreitung und technischen Anwendung des Glimmers in Indien. Hervorgehoben sei folgendes: Die grofsen „Bücher" von Glimmer (bis 3 m Durchmesser) kommen in Pegmatitgängen vor, die meist in Glimmerschiefer, Quarzit etc. der oberen archäischen Formation liegen. Vf. neigt zu der Meinung, dafs die Pegmatite in Form eines wss.-feurigen Schmelzflusses als wasserreiche Reste eines granitischen Magmas in die Schiefer eingedrungen sind und durch Absorption der sie umgebenden Gesteine modifiziert sein können. Er nimmt an, dafs der Glimmer möglicherweise durch die Wrkg. fluorhaltiger Dämpfe auf Andalusit und ähnliche Mineralien der Schiefer entstanden sein kann, wie bei der DÖLTERschen Synthese von Glimmer aus Andalusit und fluorkieselsaurem Kalium- und Aluminiumfluorid. (Memoirs Geol. Survey of India **34**. 11—121; Z. f. Kristall. **41**. 405—6. 8/12. 1905. Calcutta. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

J. J. H. Teall, *Über Entdolomitisierung.* In der Nähe des plutonischen Komplexes von Cnoc-na-Sroine ist der Durnessdolomit in einen Marmor mit Forsterit, Tremolit, Diopsid und Brucit umgewandelt. Der Marmor besteht hauptsächlich aus Kalkspat mit etwas Dolomit, dessen Menge in umgekehrtem Verhältnis mit der der Magnesiasilikate und des Brucits steht. Forsterit, Serpentin und Tremolit sind stets in Gesellschaft mit Kalkspat, während der Diopsid zuweilen mit Dolomit vorkommt. Die im Dolomit als Feuerstein vorhandene SiO_2 hat sich mit den Basen (besonders MgO) unter CO_2-Verlust verbunden, wobei Kalkspat ausgeschieden wurde. Im Diopsid ist das Verhältnis Ca : Mg gleich dem bei Dolomit, daher hat bei der Umwandlung in Diopsid keine Kalkspatausscheidung stattgefunden. Das Verhältnis der Basen ist bei der Entdolomitisierung unverändert geblieben, nur CO_2 ist ausgetrieben worden. Es findet auch ohne Anwesenheit von SiO_2 eine Entdolomitisierung statt unter Entweichung von CO_2 (namentlich aus $MgCO_3$), wodurch ein Gemisch von Kalkspat und Periklas entsteht. Aus dem letzteren wird sodann der Brucit unter Wasseraufnahme gebildet. Der Predazzit von Tirol ist von gleicher Beschaffenheit und wahrscheinlich auch von gleichem Ursprunge. (Brit. Assoc. Rep. **1903**. 660—61; Geol. Mag. [4] **10**. 513—14; Z. f. Kristall. **41**. 400. 8/12. 1905. London. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

E. Haase, *Kann der Porphyr von Schwertz als die Urform der Hallischen Porphyre betrachtet werden?* Vf. weist die von LASPEYRES aufgestellte Hypothese zurück, dafs die Hallischen Porphyre ursprünglich schwarze Grundmasse und statt der rötlichen Orthoklase glashelle Sanidine besessen hätten. Die schwarze Farbe des Porphyrs von Schwertz rührt von Magnetit, nicht von Eisenoxydulsilikaten her. Aus der Verwitterung von letzteren kann also auch das rote Eisenoxyd der roten Porphyre nicht stammen, ebensowenig aber ist dasselbe vom Magnetit herzuleiten, da sich in diesem Falle etwas von der stattgehabten Zers. und Fortführung nachweisen lassen müfste. Ein vorgeschrittener Zersetzungsprozefs ist am roten Porphyr nicht nachweisbar, wohl aber weisen von Klüften aus die schwarzen wie die roten Porphyre die nämlichen Verwitterungserscheinungen auf. Was schliefslich die Trübung der Orthoklase anlangt, so ist dieselbe nicht auf verwitterte Partien beschränkt und rührt von Poren her, nicht von der beginnenden Verwitterung.

Am wahrscheinlichsten darf man nach alledem den schwarzen Porphyr als Schlierenbildung im roten auffassen. (Z. f. Naturw. **77**. 345—58. [5/9.* 1905.].) ETZOLD.

Albert Michel-Lévy, *Petrographische Untersuchung einiger vulkanischer Gesteine des Tuamotou-Archipels und der Insel Pitcairn.* Es liegen zwei Reihen von Basaltgesteinen vor: 1. mehr saure Andesitbasalte mit Übergängen zu olivinführenden Andesiten und Tachylyten; 2. mehr basische Labradorbasalte, bald sehr augitreich, bald reich an Olivinen der ersten Generation. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 895—97. [22/11.* 1905.].) HAZARD.

T. H. Holland, *Über die Konstitution, Entstehung und Entwässerung des Laterits.* Die BAUERschen Resultate über die Lateritentstehung auf den Seychellen (N. Jahrb. f. Mineral. **1898**. II. 163; C. **1899**. I. 144) gelten auch für den indischen Hochlaterit, d. h. den daselbst nicht durch W. separierten. Der Hochlaterit, sowie das aus Laterit mit viel $CaCO_3$ bestehende Material auf der Ostseite der Western Ghâts in Malabar, das *Kunkar* genannt wird, entsteht durch Umwandlung eines Eruptivgesteins von der Oberfläche her. Beide sind für warmes, feuchtes Klima charakteristisch und werden nur da gefunden, wo die Wintertemperatur nicht unter einen gewissen Punkt sinkt. Auch die Zus. (Aluminiumhydroxyd) weist auf eine von der des SiO_2 enthaltenden, durch Dämpfe oder Fll. bei höherer Temperatur gebildeten Kaolins verschiedene Art der Entstehung hin. Vf. vermutet, daſs ein nur in bestimmter Wärme gedeihendes Bakterium die Gesteinsumwandlung bewirken könnte, wodurch sich das V. von Laterit in beträchtlicher Höhe in Indien erklären würde, weicht doch in den Nilgiri- und Palnibergen die Temperatur während des ganzen Jahres nur wenig von 15,5° ab. Laterit und Kunkar entstehen auf gleiche Weise, aus letzterem wird nur durch übermäſsigen Regen das $CaCO_3$ entfernt. Der Laterit und der ganz ähnliche Bauxit ist ein Gemisch von wasserhaltigem Aluminiumoxyd mit schwankender Zus. zwischen $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Gibbsit) und $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Diaspor) und verschiedenen Eisenhydroxyden. Beim Aufbewahren entfernt sich allmählich das W., und die Farbe wird dunkler. Auch haben die Laterite tieferen Niveaus, welche aus den Hochlateriten durch Separation in W. entstehen, einen niedrigeren Wassergehalt wie diese. Nach Vfs. Meinung liegt hierbei eine gewisse Neigung zur B. von niedrigeren kristallinischen Hydraten (Goethit, Diaspor) vor, während die höheren Hydrate (Gibbsit, Limonit etc.) wenig oder kaum kristallinisch sind. Die zur Entwässerung des Gibbsits, resp. Limonits nötige Energie soll durch die Kristallisation des daraus entstehenden Diaspors etc. geliefert werden. (Geological Magazine **10**. 59—69; Z. f. Kristall. **41**. 397—98. 8/12. 1905. Calcutta. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

H. F. Collins, *Das Wollastonitgestein der Santa Fé-Mine im Staate Chiapas (Mexiko) und seine Begleitmineralien.* Fast reiner, weiſser, durchsichtiger Wollastonit (D. 2,88) bildet eine mächtige kuppenartige Gesteinsmasse von 400 Yards Durchmesser. Dieselbe wird nach dem Rand zu mehr körnig, es tritt Granat auf, und schlieſslich geht das Gestein in die abbauwürdigen Erzlager über, bestehend aus Bornit und Chalkopyrit mit etwas Bleiglanz, Pyrit, Enargit. Vf. hält den Wollastonit für eruptiv, die Erzlager für magmatische Spaltungsprodd. Wollastonitkristalle von Fuſslänge finden sich in Hohlräumen aufgewachsen. Goldhaltiger *Linnäit*, immer mit dem Ag- und Au-haltigen Bornit vergesellschaftet, gab 44,31 S, 29,64 Co, 17,15 Ni, 3,32 Fe, 5,32 Cu, 0,53 Au, 0,13 Ag, 0,43 Gangart, entsprechend der Formel $(Ni, Cu, Fe, Co)S \cdot CoS_2$. (Min. Magaz. **13**. 356—62; Z. f. Kristall. **41**. 425—26. 8/12. 1905. London. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

A. C. Cumming, *Coorongit, ein südaustralischer Elaterit.* Der Coorongit bildet

weiche, elastische, bis 1 cm dicke Blätter auf dem Boden im Cooronggebiete, Südaustralien. Er ist schwarz, mit grauer Oberfläche, kautschukähnlich. Durch Extraktion mit CS_2 gibt er erstens einen klaren, gelben, wachsigen Körper, der bei 35° weich, bei 42° fl. wird. L. in Bzl., Ä., Chlf., CS_2, unl. in W. und A. Nicht verseifbar. Analyse: 77,91 C, 11,92 H, 10,17 O (Diff.), ungefähr $C_{16}H_{15}O$ entsprechend. Zweitens einen unl. Rückstand wie Korkfeilspäne mit Sand. Analyse (nach Abzug von 30—40% Asche): 64,22 C, 10,52 H, 25,26 O (Diff.), entsprechend ungefähr $C_{10}H_{20}O_3$. Mit Kalilauge verseifbar. Wahrscheinlich durch Oxydation aus dem l. Körper entstanden. Da Phosphorsäure fehlt, ist der Coorongit wahrscheinlich nicht tierischen Ursprungs, vielleicht dem Kautschuk verwandt. (Proc. Roy. Soc. Victoria **15**. 134—40; Z. f. Kristall. **41**. 407. 8/12. 1905. Ref. BOWMAN.)

ETZOLD.

N. H. J. Miller, *Der Gehalt des Regenwassers von Rothamstead an Ammoniak- und Nitratstickstoff und Chlor.* Vf. berichtet über die Unters. der *Regenwässer von Rothamsted* aus den Jahren 1888—1901. Der durchschnittliche Gehalt an N in Form von Ammoniak und Salpeter- (bezw. salpetrige) Säure betrug 3,84 Pfd. per Morgen u. Jahr, der relative Gehalt an NH_3 und Nitratstickstoff 70 und 30% der totalen Menge. Der gröfste Gehalt an N in Form von NH_3 u. HNO_3 während der genannten Periode betrug 4,43 Pfd. (1899—1900), der niedrigste 3,31 Pfd. Die jährlichen Schwankungen, ebenso die Unterschiede in dem Gehalt der Sommer- und Winterniederschläge sind in Tabellen niedergelegt. Ebenso sind Vergleiche mit Regenwasserunterss., die an anderen Orten im Laufe der letzten 40 Jahre ausgeführt worden sind, angestellt. Die Best. des in Form von Nitriten vorhandenen N ist nicht besonders ausgeführt worden; aus solchen an anderer Stelle ausgeführten Beitst. geht jedoch hervor, dafs der Gehalt an N in dieser Form gewöhnlich unbedeutend ist. Unter Berücksichtigung des Gehaltes an organ. N, über dessen Best. im Regenw. nützliche Analysen von FRANKLAND vorliegen, beträgt übrigens der Gehalt an Totalstickstoff 3,84 (vgl. oben) u. 1,35 Pfd. oder ca. 5,2 Pfd. per Morgen u. Jahr. — In gleicher Weise wie über den N-Gehalt sind die Beitst. über Chlor- und Schwefelsäuregehalt des Regenwassers in Tabellenform wiedergegeben. An die Abhandlung schliefst sich noch eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur über Regenwasserunterss. an. (Journal of Agric. science **1**. 280—303. 1905. Sep. v. Vf.)

HÖNIGSBERGER.

Analytische Chemie.

Anton Pauly, *Über eine einfache Methode zur Bestimmung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten.* Der geometrische Ort aller Brechungsindizes bei einem optisch einachsigen Mineral ist ein Rotationsellipsoid, durch den jeder Mittelpunktsschnitt eine Ellipse bildet. Sind die zwei Achsen der Ellipse gegeben, so läfst sich jeder Radiusvektor aus dem Winkel, den er mit den Achsen einschliefst, berechnen:

$$p_1 = \frac{a \cdot b}{\sqrt{b^2 \cdot \sin^2(a\,p) + a^2 \cdot \cos^2(a\,p)}}.$$

Da die Achsen der Ellipse gleich den Hauptbrechungsexponenten des einachsigen Minerals gemacht werden, $a = w$, $b = \xi$, so sind die Radiusvektoren $p = n$ gleich den zwischen $a = w$ und $b = \xi$ liegenden Brechungsexponenten. Auf dieser Überlegung beruht eine vom Vf. benutzte Modifikation der AMBRONNschen Methode zur Best. des Brechungsexponenten (Kgl. sächsische Gesellsch. der Wissenschaften **1893**. 3).

Man gibt von der zu untersuchenden Fl. ein Tröpfchen auf eine parallel zur

Hauptachse geschnittene Platte aus Doppelspat, dessen Hauptbrechungsexponenten für Na-Licht $w_{Na} = 1{,}6585$, $\xi_{Na} = 1{,}4864$ sind, während alle anderen Indizes, also auch der mit dem Index der Fl. übereinstimmende, auf der Ellipse liegen, bringt ein Deckglas darüber, schaltet den Polarisator ein, dreht den Objekttisch mit dem Präparat so lange, bis die Unebenheiten der Oberfläche desselben oder die Grenzen des Randes verschwinden (SCHRÖDER VON DER KOLK, Kurze Anleitung zur mikroskop. Kristallbest., Wiesbaden 1898; AMBRONN, Kgl. sächsische Gesellsch. d. Wissenschaften, Leipzig 1896), liest den Winkel A ab, dreht weiter, bis die Grenzen wieder verschwinden, und liest den Winkel B ab. $^1/_2(A-B) = V$ ist dann der Winkel, um den man den Doppelspat drehen müfste, den der zu suchende Brechungsexponent mit dem Hauptbrechungsexponent einschliefst. n kann man nun nach der oben angegebenen Formel berechnen oder graphisch bestimmen, wenn man sich ein Schema anlegt, auf dessen horizontaler Koordinate man in Intervallen von 0,01 zu 0,01 die Brechungsexponenten, auf dessen vertikaler Koordinate man die Winkel V abträgt. Durch Anwendung der Immersionsmethoden und nachheriger Best. des Brechungsexponenten des Flüssigkeitsgemisches kann man auch die Indizes fester Körper, besonders von Mineralien, bestimmen.

Vf. hat nach seiner Methode die Brechungsexponenten einiger Fll. für Na-Licht bei 15° bestimmt: Benzol 1,50095, Nitrobenzol 1,55325, Cedernöl 1,51525, Methylenjodid 1,7425. (Z. f. wiss. Mikrosk. **22**. 344—48. 14/12. [29/9.] 1905. Wien.) LEIMBACH.

F. Henz, *Bestimmung der Säure in Abgasen.* Als Absorptionsgefäfs wird ein pfeifenähnliches Glasgefäfs vorgeschlagen, etwa von der Form der alten GAY-LUSSACschen (Schwanenhals-)Bürette. Man beschickt mit 25 ccm n. NaOH, saugt ein gemessenes Gasvolumen (durch Auslaufen von W. aus einem grofsen Steintopf bestimmt) hindurch, gieſst ohne Auswaschen in ein Becherglas aus, titriert mit $^1/_2$-n. S. bis zum Umschlag, gieſst in das Absorptionsgefäfs zurück, bläst in das Becherglas aus und titriert zu Ende. (Z. f. angew. Ch. **18**. 2002. 22/12. [27/11.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

August Hesse, *Untersuchung von Wässern, die für Molkereizwecke bestimmt sind.* Für den Molkereibetrieb ist die Güte des im Betriebe verwendeten W. von ganz besonderer Bedeutung, da das W. mit an und für sich leicht verderblichen Prodd., wie Butter, Rahm, in Berührung kommt, die leicht Geschmacks- und Geruchsstoffe annehmen und geeignet sind, die Übertragung von Krankheitskeimen zu bewirken. Vf. teilt 85 Wasseranalysen mit, ohne jedoch spezielle Gesichtspunkte für Beurteilung eines W. für Molkereizwecke zu geben. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. 552—61. Dez. 1905. Güstrow.) WOY.

W. P. Jorissen u. W. E. Ringer, *Die Bestimmung des in Seewasser aufgelösten Sauerstoffs.* Vff. besprechen die bei der Best. des im W., in erster Linie Seew., aufgelösten Sauerstoffs im Gebrauch befindlichen Methoden und vergleichen insbesondere die Methode ROMIJNs (Chemisch Weekblad **1**. 767—769) mit der Methode, die BJERRUM benutzt hat (Meddelser fra Kommissionen for Havundersögelser, serie Hydrografi, Bind 1. No. 5. Über die Best. von Seewasser, Köbenhavn 1904). Die letztere ist eigentlich die WINKLERsche Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2843; C. **88**. 1590) und bedient sich zum Nachweis des Sauerstoffs der Rk. desselben mit $MnCl_2$ (auf 150 ccm Seewasser $^1/_2$ ccm einer Lsg. von 40 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in 100 ccm W.) bei Ggw. von NaOH u. KJ (1 ccm einer Lsg. von 36 g NaOH und 10 g KJ in 100 ccm W.). Das Reaktionsgemisch mufs man sofort nach Entnahme des Seew. ansetzen und gut verschlossen aufbewahren, die Ausführung der Jodbest. aber, vor der man noch 2 ccm 30%ige HCl zugibt, kann man auch am Ende der Reise nach langer Zeit vornehmen. ROMIJN wendet im

wesentlichen dieselbe Methode an, setzt aber zur Auflösung des bei der Rk. gebildeten Nd. Seignettesalzlsg. hinzu.

Vff. haben nun gefunden, daſs die beiden Methoden für destilliertes u. Dünenwasser nahezu dieselben Werte liefern. Bei destilliertem W. schaden 3 ccm der Seignettesalzlsg. nichts, bei Dünenwasser haben sie einen geringen Einfluſs. Bei Brakwasser aber u. Seew., wo der Zusatz von 3 ccm Seignettesalzlsg. zum Klären der Fl. nötig ist, scheint die Methode von ROMIJN zu niedrige Werte zu geben. Zusatz von mehr Mangansalz ändert daran nichts. Verss. mit künstl. Lsg. von NaCl, $MgCl_2$ u. $CaCl_2$ lehrten, daſs die Methode von ROMIJN bei Ggw. v. 1,32‰ Mg um 88% zu niedrige Werte für den Sauerstoffgehalt des W. gab gegenüber der Methode von BJERRUM u. bei Ggw. von 0,43‰ Ca 10—13% zu niedrige Werte, während die Ggw. von Na keinen Einfluſs hatte. Ca scheint die Wrkg. des Mg zu vermindern. (Chemisch Weekblad **2**. 781—791. 9/12. [November] 1905. Helder, Rijks-Inst. voor het Onderzoek der Zee.) LEIMBACH.

J. **Petrow**, *Über den neuen Indikator aus Rotkohl (Blaukraut) für die Alkalimetrie.* (Vgl. FULD, Münch. med. Wchschr. **52**. 1197; C. **1905**. II. 1192; KREBITZ, Seifensiederzeitung **32**. 588; C. **1905**. II. 1192.) Vf. bestätigt die Angaben über Brauchbarkeit dieses Indikators und empfiehlt zu seiner Darst. folgende Methoden: 1. Man kocht 500 g zerkleinerten Rotkohl 1 Stunde mit 1 l W., so daſs 750 ccm Auszug erhalten werden, und fügt 250 ccm 95%ig. A. zu, wodurch die Lsg. das Verhältnis 1 : 2 hat und monatelang unverändert haltbar ist. — 2. Man erschöpft 500 g im Perkolator mit 1 l ca. 70%ig. A. und erhält ebenfalls einen Auszug 1 : 2; beide Auszüge sind blauviolett, verbrauchen noch Alkali, man setzt deshalb zur Neutralität noch so viel Alkali zu, daſs 50 ccm durch einen Tropfen $^1/_{10}$-n. Alkali grün werden. Diese Lsg. ist bläulich, bei starker Verdünnung kaum wahrnehmbar gefärbt. — Zur Darst. von Reagenspapier dampft man den wss. Auszug auf ca. $^1/_3$ der Menge des angewendeten Rotkohls ein, filtriert und tränkt damit Filtrierpapier. — Mineralsäuren und fixe Alkalien geben deutlicheren Umschlag (erstere nach Rot, letztere nach Grün) als Essigsäure und die Carbonate. Überschüssige H_2CO_3 bewirkt Rotfärbung, die grüne Färbung tritt rascher ein als die rote.

Im allgemeinen ist dieser Indikator wohl verwendbar, hat aber vor den meist gebrauchten Phenolphtalein und Methylorange kaum einen Vorzug. Auch zur Best. der freien H_2SO_4 in der schwefelsauren Tonerde und in Alaunlsg. gibt die übliche Campecheholzabkochung die gleichen Resultate. Essigsaure Tonerde reagiert gegen Lakmus sauer, gegen Rotkohlindikator violett, gröſsere Mengen freier Essigsäure haben kaum Einfluſs auf die Färbung. (Pharm. Zeitung **50**. 990. 25/11. 1905.) BLOCH.

Martin Heidenhain, *Die Trichloressigsäure als Fixierungsmittel.* Vf. benutzt als ein stark u. sicher eiweiſsfällendes Reagens zu Fixierungszwecken bei mikroskopischen Präparaten Trichloressigsäure in meist 5%iger, seltener bis zu 10%iger Lsg. Die Eigentümlichkeiten u. Vorzüge des Mittels sind die folgenden: 1. Es fällt alle Eiweiſse, auch die Mucine. Es konserviert aber die serösen Drüsengranula nur längs der Oberfläche der Stücke. 2. Das Reagens dringt sehr rasch ein u. fixiert auch groſse Stücke binnen kurzem vollständig durch. 3. Die Stücke gewinnen eine gleichmäſsige Konsistenz u. betten sich leicht ein. Die Durchdringung mit Paraffin wird besonders nach CS_2-Durchtränkung selbst für Objekte wie Speicheldrüsen, Pankreas, Muskulatur u. Haut vollkommen. 4. Schrumpfungen finden überhaupt nicht, eher geringe Quellungen statt. 5. Es hinterbleibt eine ausgezeichnete u. nicht modifizierte Färbbarkeit für Karmin, Eisenhämatoxylin u. Anilinfarben. 6. Die feinsten Einzelheiten im Keim u. Plasma bleiben nicht erhalten, Granula aber, Centralkörper, Spindeln, Chromosomen, Schluſsleisten, Sekretkapillaren, die Muskel-

struktur etc. werden genügend konserviert. Zur Überwindung der Neigung des Bindegewebes, nach der Trichloressigsäurefixierung in W. u. wss. Lsgg. zu quellen, ist es dringend nötig, die Stücke aus der S. sofort in absol. A. zu übertragen, letzteren oft zu wechseln u. diese Behandlung einige Zeit fortzusetzen.

Vor allem wendet Vf. die Trichloressigsäure auch an Stelle der MÜLLERschen Fl. an, deren Benutzung nur beim Centralnervensystem geboten erscheint, sonst aber zu wenig haltbaren Präparaten führt. (Z. f. wiss. Mikroskop. **22**. 321—24. 14/12. [16/9.] 1905. Tübingen.) LEIMBACH.

Martin Heidenhain, *Über die Färbung von Knochenknorpel zu Kurszwecken.* Zur Benutzung in mikroskopischen Kursen färbt Vf. 20 bis 25 μ dicke Schnitte des mit Trichloressigsäure u. absol. A. behandelten u. in Zelloidin eingebetteten Mittelstücks eines kleineren Röhrenknochens mit sehr verd. DELAFIELDschen Hämatoxylin, das die „Grenzscheiden" der Knochenkanälchen sehr schön entwickelt, die Grundlamellen dunkler, die HAVERSischen Lamellen heller färbt. Beim Einlegen in Boraxkarmin extrahiert sich das Hämatoxylin leichter aus den HAVERSischen, schwerer aus den Grundlamellen, in denen es sich infolge des Alkalischwerdens der Schnitte blaufärbt u. gut konserviert, das Karmin aber färbt die HAVERSischen Lamellen dunkler, die Grundlamellen heller, wodurch eine schöne Kontrastfärbung zustande kommt. Diese Erscheinung hat ihren Grund darin, daſs die im Verhältnis älteren Lamellen mehr Hämatoxylin als Karmin, die jüngeren mehr Karmin als Hämatoxylin aufnehmen. Nach dem Einlegen in Glycerinleim, den sich Vf. herstellt, indem er zu einer w. Lsg. von 45 Tln. Gelatine in 210 Tln. W. 35 Tle. Glycerin gibt, bei 56° filtriert u. tropfenweise 70 Tle. A. hineinrührt, findet im Laufe von Wochen, Monaten, Jahren eine Umfärbung der Präparate statt, weil das Karmin darin l. ist, während das Hämatoxylin konstant bleibt. (Z. f. wiss. Mikrosk. **22**. 325—30. 14/12. [16/9.] 1905. Tübingen.) LEIMBACH.

Martin Heidenhain, *Über die Anwendung des Azokarmins und der Chromotrope.* Vf. hat früher zur Nachfarbe nach Hämatoxylin als Ersatz für die Eosine die Kongofarbstoffe u. Benzopurpurine empfohlen, die mit groſsem Vorteil aus konz. rein alkoh. Lsg. auf den Schnitt aufgefärbt werden können. Diese vermeiden zwar den Fehler der Eosine, die nur schwierig auf den alkal. Schnitt ziehen und stark „schmieren", sind aber in ihren alkoh. Lsgg. wenig konstant u. leicht unecht und werden auſserdem durch Jod, das in den Sublimatpräparaten nach dem Jodieren leicht zurückbleibt, aus wss. Lsg. in schwärzlichen Massen ausgefällt. Sehr schöne Färberesultate hat nun Vf. mit dem Azokarmin B (Bad. Anilin- u. Sodafabr. Ludwigshafen), dem *phenylrosindulintrisulfosauren Na*, erhalten, das sich auch durch besondere Echtheit auszeichnet, ist aber trotzdem zu der Ansicht gekommen, daſs sich der Körper für den allgemeinen Gebrauch nicht eignet, weil er sich hin und wieder auf der Oberfläche der Schnitte in kleinen Kristallen absondert.

Bei weitem angenehmer gestalten sich alle Verhältnisse bei Verwendung der *Chromotropen* (Höchster Farbwerk), Azoverbb. der Chromotropsäure, deren beide Sulfogruppen auch nach Absättigen mit Na den Körpern einen schwach sauren Charakter verleihen. Mit ihnen kann man färben 1. aus wss. Lsg. a) auf eine Metallbeize, wobei die Hydroxyle ins Spiel kommen, b) ohne Beize unter Zusatz freier S., wobei die Sulfonsäuregruppen aktiv werden u. die Verankerung der Farbe am Schnitt bewirken. 2. aus alkoh. Lsg., wobei der Chemismus weniger wirksam wird, u. die physikalischen Faktoren des Färbungsprozesses in den Vordergrund treten. Von den vom Vf. untersuchten Chromotropen eignet sich 2 B, relativ wenig l. in absol. A., am wenigsten zu Färbezwecken, feinere Strukturteile bleiben hell, 2 R stärker l., liefert ein sehr schönes kräftiges Kirschrot, 6 B u. 7 B sind viel dunkler

u. liefern an den Schnitten ein sehr schönes kräftiges Rubinrot. Das Sediment, das sich auf den Präparaten absetzt, weil beim Filtrieren der alkoh. Farblsg. ein Teil des aufgeschlämmten Farbkörpers durch das Filter geht, löst sich leicht beim Auswaschen des gefärbten Präparats in reinem A.

Der gesamte denkbar einfache Färbungsvorgang verläuft mit folgenden Stationen: 1. Kernfärbung in DELAFIELDschen Hämatoxylin, event. Differenzierung desselben, Abwaschen in W., Einlegen in 96%ig. A. 2. Alkaleszieren der Schnitte mit ammoniakalischem A. (1 l absol. A. 1 ccm Salmiakgeist), Nachwaschen mit reinem A. 3. Färbung mittels einer konz. oder verd. alkoh. Chromatroplsg. 4. Auswaschen in reinem absol. A., Xylol, Balsam. (Z. f. wiss. Mikrosk. **22**. 337—43. 14/12. [16/9.] 1905. Tübingen.) LEIMBACH.

Hermann Lienau, *Feuchtigkeit und Konstitutionswasser im Bauxit.* Man begegnet vielfach der Ansicht, daſs die anhaftende Feuchtigkeit des Bauxits durch Trocknen im Exsikkator bestimmt werden müsse und nicht im Trockenschrank, da selbst eine Temperatur von nur 100° schon teilweises Entweichen von Hydratw. zur Folge habe. Vf. hat diese Frage experimentell zu lösen gesucht. Wie er schon (Chem.-Ztg. **27**. 422; C. **1903**. I. 1369) ausführte, lassen sich unter den französischen Bauxiten zwei groſse Klassen unterscheiden. Die erste gehört der Diasporgruppe an und ist ein Tonerdemonohydrat, während die zweite eigentliche Bauxitgruppe ein Dihydrat ist. Beide unterscheiden sich in der Art der Wasserabgabe sehr merklich. Die erste Gruppe erleidet von 100—200° eine nur ganz geringfügige Erhöhung des Wasserverlustes, 0,09%, so daſs anzunehmen ist, daſs nach 110° keine Feuchtigkeit mehr vorhanden ist. Bei der zweiten Gruppe betrug der Unterschied im Wasserverlust zwischen 100 u. 200°, 0,45%, ist also nicht mehr zu vernachlässigen. Zwischen 100—110° verläuft die Trocknung analog der ersten Reihe mit einem Verlust von 0,03% im Durchschnitt. Nach 110° wächst der Verlust verschieden rasch, und zwar scheint er im umgekehrten Verhältnis zu der vorhandenen Kieselsäure zu stehen. Über 150° verlieren alle Sorten in beschleunigter Weise W. Das Hydratw. verflüchtigt sich offenbar nicht gleichzeitig, sondern erst nach der Feuchtigkeit. Der gesamte Gewichtsverlust bis 110° ist als Feuchtigkeit anzusprechen. (Chem.-Ztg. **29**. 1280—81. 13/12. 1905.) WOY.

Phil. Reimen, *Beitrag zur Analyse von Eiseners. Bestimmung von Kieselsäure, Baryt, Strontian, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Eisen, Mangan, Zink, Tonerde, Kobalt und Nickel, Kalk, Chrom, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure.* 10 g des feingepulverten Erzes werden mit der 5-fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat geschm. (bei Ggw. von viel Schwefelmetallen löst man in Königsw.), mit verd. HCl gel., auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit HCl aufgenommen und filtriert. Nach dem Auswaschen mit h. W. bringt man den unl. Rückstand in einen gewogenen Platintiegel, glüht, wägt, versetzt mit Flussäure, verdampft, glüht und wägt wieder. Die Differenz der Wägungen ergibt den **Kieselsäuregehalt**. Einen etwaigen Rückstand, bestehend aus $SrSO_4$, $BaSO_4$, sowie Spuren von Fe und Mn, schmilzt man mit Natrium-Kaliumcarbonat, löst in verd. HCl, bringt die Lsg. und einen etwaigen Nd. in ein Becherglas, kocht einige Zeit, filtriert, glüht, wägt den Nd. ($BaSO_4$, $SrSO_4$), behandelt ihn während 12 Stunden unter häufigem Umrühren mit einer nicht zu verd. Lsg. von Ammoniumcarbonat, gieſst ab, behandelt den Rückstand noch mehrmals mit Ammoniumcarbonat, wäscht mit W. aus und trennt in dem noch feuchten Nd. das unzers. gebliebene $BaSO_4$ durch k. verd. HCl von dem entstandenen $SrCO_3$. Im Filter bleibt alles $BaSO_4$, welches man glüht und wägt. Die salzsaure Lsg. des $SrCO_3$ wird zur Verjagung der HCl verdampft, in W. gel., gleiche Teile A. u. verd. H_2SO_4 (1 : 2) zugefügt u. gekocht. Nach 12-stdg.

Absetzen wird der Nd. von $SrSO_4$ filtriert, geglüht und gewogen. Die von SiO_2 abfiltrierte Fl. füllt man in einen Literkolben bis zur Marke, mischt, versetzt 500 ccm dieser Lsg. sd. mit Ammoniumbisulfit, bis alles Fe_2O_3 zu FeO reduziert ist, fällt Cu, Pb, Sb und As mit H_2S, filtriert, trocknet im Luftbade und schmilzt die Sulfüre in einem Porzellantiegel mit der 4—5-fachen Menge Schwefelleber während 15—20 Minuten auf einer kleinen Gasflamme. Durch Behandlung mit w. W. werden Sb und As gel., vom SbS und CuS abfiltriert, mit verd. H_2SO_4 gefällt, aufgekocht, filtriert, mit h. W. ausgewaschen, getrocknet, mit kons. HNO_3 oxydiert und wenn sie rein weiß sind, in einer Silberschale mit reinem NaOH 20—25 Min. geschm. Die erkaltete M. übergießt man mit h. W., rührt beständig um, fügt nach dem Erkalten etwa 75 ccm A., D. 0,83, hinzu, filtriert, wäscht wiederholt mit W. + A., säuert das Filtrat mit HCl an, dampft die von A. befreite Lsg. auf etwa 50 ccm ein, neutralisiert mit NH_3 u. fällt mit Magnesiamixtur. $Mg_2As_2O_7 \times 48{,}4 =$ % As.

Zur Best. von Sb wird das antimonsaure Natrium auf dem Filter mit einer Lsg. gleicher Teile HCl u. Weinsäure gel., mit H_2S gefällt u. der abfiltrierte, getrocknete Nd. im Verbrennungsschiffchen in einem trocknen CO_2-Strom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. $Sb_2S_3 \times 71{,}43 =$ % Sb. — Die abfiltrierten, getrockneten Schwefelmetalle von Pb und Cu werden samt der Filterasche in kons. HNO_3 gel., nach Zusatz einiger ccm H_2SO_4 bis zur Vertreibung der HNO_3 eingedampft, nach dem Erkalten mit W. verd. und das abfiltrierte, mit H_2SO_4-haltigem W. und dann mit A. 3-mal gewaschene $PbSO_4$ getrocknet u. gewogen. $PbSO_4 \times 68{,}32 =$ % Pb. — Im Filtrat wird Cu durch H_2S gefällt, nach einer Stunde abfiltriert, mit HCl-haltigem H_2S gewaschen, getrocknet, vorsichtig geglüht und gewogen. $CuO \times 79{,}85 =$ % Cu.

Das Filtrat vom ersten H_2S-Nd. wird mit kons. HNO_3 gekocht und bei Ggw. von Zn, Ni und Co die abgekühlte Lsg. auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm davon werden mit $(NH_4)_2CO_3$ neutralisiert und mit Ammoniumacetat Fe, Al, Cr und P ausgefällt, gekocht und filtriert (Nd. *A.*). Im Filtrat fällt man Mn, Zn, Ni und Co mit $(NH_4)_2S$ (Nd. *B.*). Das Filtrat hiervon wird längere Zeit mit HCl gekocht und das zur Trockne eingedampfte Filtrat mit reinem A. u. dann vorsichtig mit kons. H_2SO_4 behandelt. Zurück bleiben $BaSO_4$, $CaSO_4$ und $SrSO_4$, die mit $(NH_4)_2CO_3$ u. etwas NH_3 6 Stunden stehen gelassen und dann filtriert werden. Auf dem Filter bleiben $BaSO_4$, $CaCO_3$ u. $SrCO_3$, welch letztere mit verd. HNO_3 gel., zur Trockne verdampft und mit einer Mischung von gleichen Teilen absol. A. und Ä. behandelt werden. Das zurückbleibende $Sr(NO_3)_2$ wird durch Abdampfen mit H_2SO_4 als $SrSO_4$ gefällt, geglüht und gewogen. $SrSO_4 \times 56{,}36 =$ % SrO. Im Filtrat fällt man nach Verjagen des A. den Kalk mit Ammoniumoxalat. — Der Nd. *A.* wird getrocknet, geglüht u. gewogen, der mit der 8—10-fachen Menge wasserfreien Natrium-Kaliumcarbonats gemischte Rückstand im Muffelofen 1—2 Stunden erhitzt, die erkaltete M. mit sd. W. behandelt, h. abfiltriert und mit h. W. gewaschen. Das Filtrat wird mit überschüssigem NH_4NO_3 auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft, mit W. versetzt u. von der ungel. Al_2O_3 abfiltriert. Das Filtrat erhitzt man mit überschüssiger schwefliger S. vorsichtig zum Kochen, fährt darin nach Zusatz von etwas NH_3 in geringem Überschuß fort, filtriert, trocknet, glüht und wägt das Cr_2O_3. Die ungel. Rückstände werden in HCl gel., mit HNO_3 oder $KClO_3$ oxydiert und mit NH_3 gefällt. Event. wird der Nd. wieder mit HCl gel., mit W. auf 200 ccm verd. und in 100 ccm dieser Lsg. der Fe-Gehalt durch Titration mit Zinnchlorür bestimmt. Dieser, mit 10,7 multipliziert, ergibt das Gewicht an Fe_2O_3. In den anderen 100 ccm bestimmt man nach Zusatz von HNO_3, wie üblich, die Phosphorsäure. Aus der Differenz des Gewichts von Fe_2O_3, Cr_2O_3 u. H_3PO_4 vom Gesamtgewicht des Nd. berechnet man den Gehalt an Al_2O_3. Der Nd. *B.* wird mit

k. verd. HCl (1 : 6) und H_2S behandelt, das zurückbleibende Ni und Co geglüht u. gewogen. Glührückstand × 78,6 = Ni + Co. Die salzsaure Lsg. wird mit NH_3 neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert, gekocht, Zn mit H_2S gefällt und der abfiltrierte getrocknete Nd. geglüht. Rückstand × 80,25 = % Zn. Im Filtrat wird Mn mit $(NH_4)_2S$ sd. gefällt und der nach 12 Stunden abfiltrierte, getrocknete und geglühte Nd. als Mn_3O_4 gewogen. — H_2SO_4 wird in 100 ccm der Hauptlsg. bestimmt und der an Sr und Ba als H_2SO_4 gebundene S zugerechnet. Ebenso wird der bei dem SiO_2-Rückstand bestimmte Sr- und Ba-Gehalt zu dem bei der Trennung von Mg, Ca, Ba und Sr gefundenen addiert. (Stahl u. Eisen **25**. 1359—61. 1/12. 1905. Algringen i. Lothr.) ROTH-Breslau.

R., *Beitrag zur Analyse von Eisenerz. Bestimmung von Kieselsäure, Baryt, Strontian, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Eisen, Mangan, Zink, Tonerde, Kobalt und Nickel, Kalk, Chrom, Magnesia, Schwefelsäure und Phosphorsäure.* Statt, wie im vorsteh. Ref. angegeben, das Erz mit Kalium-Natriumcarbonat zu schm., würde es sich nach Vf. wohl empfehlen, das Material erst in S. zu lösen und den unl. Rückstand aufzuschließen. Vf. vermißt ferner die Best. von TiO_2 in dem beschriebenen Verf. Auch zur Best. und Trennung des Cu und Pb von Sb und As ist wohl der nasse Weg vorzuziehen. Eine Schmelze der Sulfüre mit Schwefelleber ist wegen der unvermeidlichen Verluste an As kaum anzuraten. Da ferner beim Kochen der salzsauren Fe_2O_3-Lsg. mit Ammoniumbisulfit sich Ammoniumsulfat bildet, und die salzsaure Lsg. l. BaO enthalten kann, so wird sich $BaSO_4$ ausscheiden u. dem späteren Nachweise entgehen können. Schließlich würde man wohl auch CaO, BaO, SbO und MgO, statt im Filtrat der $(NH_4)_2S$-Fällung, im Filtrat der Acetatfällung, und Mn, Zn, Co und Ni in einer besonderen Einwage bestimmen. Das im vorsteh. Ref. beschriebene Verf. ist nach Vf. wohl speziell für *Minetteerze* ausgearbeitet. (Stahl u. Eisen **25**. 1361. 1/12. 1905.) ROTH-Breslau.

P. Carles, *Die schweflige Säure im Wein.* Vf. spricht sich als Berichterstatter einer zum Studium der schwefligen S. für das Weinfach eingesetzten Kommission dahin aus, daß für konsumfertige französische Weine eine Höchstgrenze von 400 mg Gesamt-SO_2 im Liter Wein, nach HAAS bestimmt, festgelegt werden solle. (Rev. intern. falsific. **18**. 150—53. Sept.-Okt. 1905.) WOY.

H. Cormimbœuf, *Bestimmung des Jods in Jodthymol.* Jodierte Thymole (Aristole) enthalten je nach der Art der Darst. 15—45% Jod. Meist sind die Handelspräparate mehr Chlorjodprodd. als Dijodide, aus welchem Grunde eine Best. des Jodgehaltes zur Beurteilung angezeigt ist, die sich auf folgende Weise leicht ausführen läßt. Man erhitzt ein Gemisch von 0,5 g Substanz mit 3 g calcinierter Soda im Nickel- oder Platintiegel allmählich bis zum Schmelzen, löst in h. W., filtriert, versetzt das Filtrat mit dem halben Vol. NH_3, fällt durch $AgNO_3$ und filtriert das AgJ ab. Vorhandenes Chlor kann man im Filtrat des AgJ-Nd. direkt nach Ansäuern mit HNO_3 als AgCl erhalten. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 453—54. 15/12. 1905.) WOY.

Th. Schumacher und E. Feder, *Zur Bestimmung der schwefligen Säure in einigen Nahrungsmitteln, sowie des Schwefels im Leuchtgas.* Die Methode von HAAS ist zwar unstreitig sehr genau, jedoch zeitraubend. Vff. haben sich deshalb bemüht, eine schnellere, aber gleichfalls genaue Methode der Best. von SO_2 ausfindig zu machen. Es eignet sich hierzu die Rk. der SO_2 mit Kaliumjodat (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **10**. 415; C. **1905**. II. 1382). Wie Verss. zeigten, wird bei Ggw. eines genügenden Überschusses KJO_3 die SO_2 nur durch das KJO_3 oxydiert, nicht gleichzeitig

durch das ausgeschiedene Jod. Ein besonderer Vers. zeigte ferner, daſs SO_2, wenn man es selbst durch einen stark mit Joddämpfen erfüllten Kolben leitet, durch diese nur ganz geringfügig oxydiert wird, so daſs von geringen Mengen Joddampf eine Einw. überhaupt nicht zu erwarten sein wird. Es ist dieses für den Fall von Wichtigkeit, daſs in Ggw. gröſserer Mengen SO_2 dieses Gas unzersetzt die erste Vorlage durchstreichen würde, da sich geringe Mengen Joddampf in der Vorlage zeigen werden.

Bei der Best. von SO_2 in Dörrobst beschickt man den Destillationskolben von etwa 400 ccm Gröſse mit 100—150 ccm W., kocht dieses aus, füllt den Kolben mit CO_2, gibt 25 g Dörrobst hinein, säuert durch den im Stopfen steckenden Scheidetrichter mit 10 ccm Phosphorsäure an und destilliert unter Durchleiten von CO_2. In die Vorlage gibt man eine gemessene Menge KJO_3-Lsg., deren Thiosulfatwert einer $^1/_2$-n. Lsg. entspricht, die also $^1/_{12}$ des Mol.-Gew. KJO_3 im Liter enthält. Nach vollendeter Dest. wird dann das ausgeschiedene Jod durch Kochen auf dem Drahtnetz vertrieben, noch etwa 5—10 Minuten weiter erhitzt und nach dem Erkalten der Überschuſs an Jodat nach Zusatz von Schwefelsäure mit Thiosulfat bestimmt. Von Hackfleisch nimmt man 25—50 g. Von der Anzahl der ccm reduzierter Jodatlsg. muſs man $^1/_6$ subtrahieren und die erhaltene Zahl bei Anwendung von $^1/_{10}$-n. Lsgg. mit 3,2 multiplizieren, um die Menge des vorhandenen SO_2 in mg zu erhalten.

Bei der Anwendung des Verf. zur Best. des Gesamtschwefels im Leuchtgas lag zuerst das Bedenken vor, ob bei der Verbrennung des Gases nach DREHSCHMIDT nicht ein Teil der gebildeten SO_2 unterwegs durch mitgesaugte überschüssige Luft zu SO_3 oxydiert wurde. Doch zeigten diesbezügliche Verss., daſs eine Oxydation des durch Verbrennung entstandenen SO_2 bis zu dem Augenblicke, in welchem es in die Oxydationsfl. gelangt, nicht erfolgt. Man saugt die Verbrennungsgase einer mit der Gasuhr gemessenen Leuchtgasmenge durch die mit titrierter KJO_3-Lsg. beschickten Vorlagen u. titriert in obiger Weise die nicht vers. KJO_3-Menge nach Vertreibung des freigewordenen Jods mit Thiosulfat zurück. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit dem gewichtsanalytisch erhaltenen S-Gehalte sehr gut überein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 649—59. 1/12. 1905. Aachen. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) WOY.

F. Raschig, *Bestimmung der salpetrigen Säure.* Zu dem neuen Verf. von MEISENHEIMER und HEIM (S. 84), nach welchem man salpetrige S. bei Ggw. von CO_2 mit HJ in wss. Lsg. zu Jod und Stickstoffoxyd reduziert und letzteres dann volumetrisch bestimmt, bemerkt Vf., daſs ein Bedürfnis nach neuen Methoden dieser Art kaum vorliegt, da in den Farbenfabriken das Sulfanilsäure-, sonst aber das LUNGEsche $KMnO_4$-Verf. gebräuchlich ist, das in der unten gegebenen Modifikation sehr rasch und sicher arbeitet. — Will man aber die salpetrige S. mit HJ reduzieren, wie dies z. B. bei Ggw. von Hydroxylamin erforderlich werden kann, so kommt man viel schneller (in 5—10 Min.) zum Ziel, wenn man, statt das NO zu messen, das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert: Etwa 100 ccm der zu untersuchenden Lsg. werden in ein 200 ccm-Kölbchen gebracht, das schon unter der Thiosulfatbürette steht; dann gibt man 5—10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. hinzu und leitet durch ein bis auf den Boden des Kölbchens reichendes Rohr CO_2 ein. Nach 2 bis 3 Min. läſst man an diesem Rohr ca. 1 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 herablaufen und nach weiteren 2 Min. — ohne zu schütteln! — auf gleichem Wege die erforderliche Menge Thiosulfatlsg., wobei man, sobald die Jodfärbung fast ganz verschwunden ist, etwas Stärkelsg. hinzuzufügen hat. — Führt man die Rk. in dieser Weise aus, so lassen sich die Fehler, welche durch das Eindringen von Luft in die NO-haltige Atmosphäre des Kölbchens, ferner durch die primäre B. von *Nitrosyljodid*, NOJ

(vgl. Vf., Z. f. angew. Ch. **17**. 1416; C. **1904**. II. 1482), entstehen könnten, leicht vermeiden.

Das LUNGEsche Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1073) zur *Bestimmung der salpetrigen Säure mit Permanganat* (Eintropfen der Nitritlsg., bezw. der nitrosen H_2SO_4 in 40° w. saure $^1/_2$-n. $KMnO_4$-Lsg. bis zur Entfärbung) zeigt folgende Mängel: 1. Die Fehler der Best. werden um so gröfser, je stärker das zu prüfende Nitrit ist; 2. die Entfärbung des $KMnO_4$ vollzieht sich zuletzt so langsam, dafs man leicht zu viel Nitrit zusetzt, ohne den Fehler durch Rücktitration wieder gut machen zu können; 3. das nicht selten ausfallende Manganhyperoxyd geht nicht immer auf erneuten Nitrosezusatz in Lsg. — Alle diese Übelstände werden beseitigt, wenn man von vornherein einen etwa 20%igen $KMnO_4$-Überschufs hinzufügt, wenn nötig ansäuert, nach 2 Min. den Rest des $KMnO_4$ nach VOLHARD (LIEBIGs Ann. **198**. 333) mit KJ zerstört und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. — Ein Fehler, der durch zu frühes Zugeben des KJ entstehen könnte (noch nicht zu HNO_3 oxydierte HNO_2 setzt natürlich ebenfalls Jod in Freiheit!) verrät sich dadurch, dafs die mit Thiosulfat entfärbten Lsgg. schon nach kurzer Zeit sich wieder bläuen, da das in solchen Fällen gebildete NO sich zu N_2O_3 oxydiert, welches von neuem Jod freimacht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3911—14. 9/12. [27/11.] 1905. Ludwigshafen.) STELZNER.

O. Böttcher, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasmehl, Knochenmehl usw.* Entgegen den Forderungen, man solle bei der Unters. von Thomasmehlen zuvor SiO_2 durch Abdampfen mit HCl abscheiden, betont Vf., dafs er bei allen n. Thomasmehlen, die mit 2%ig. Citronensäurelsg. hellgrüne Lsgg. geben, selbst wenn durch die Vorprüfung ein hoher Gehalt an SiO_2 angezeigt wird, nach der direkten Fällung mit Citratlsg. u. Magnesiamixtur oder fertig gemischter, citrathaltiger Magnesiamixtur noch vollkommen richtige Zahlen erhalten hat, wenn alle Manipulationen ohne Verzug hintereinander zur Ausführung gelangen, welche Bedingung sich leicht einhalten läfst. Wenn eine Lsg. schlecht filtriert, so ist dies ein Beweis dafür, dafs aus irgend einem Grunde bereits SiO_2 ausgefallen ist, und in solchem Falle mufs diese selbstverständlich durch Eindampfen mit HCl abgeschieden werden, um richtige Resultate zu erhalten. Jedenfalls bietet die leicht auszuführende Vorprüfung auf SiO_2 ein sicheres Mittel, um diejenigen Thomasmehle mit Leichtigkeit herauszufinden, bei denen Vorsicht geboten ist.

Vf. hält die Ansicht von SCHENKE (Landw. Ver.-Stat. **62**. 3; C. **1905**. II. 74), dafs bei der Best. der Gesamt-P_2O_5 im Knochenmehl und Thomasmehl nach der Verbandsmethode (direkte Fällung mit Magnesiamixtur) um 0,3—0,4% weniger P_2O_5 gefunden wird, als nach der Molybdänmethode, durch frühere Angaben von MAERCKER und HALENKE und durch die Unterss. von MACH (Landw. Ver.-Stat. **63**. 81) für widerlegt. Auch einige eigene Beatst. lassen einen Unterschied der Ergebnisse der Verbandsmethode und der Arbeit nach SCHENKE nicht erkennen. Nach einigen Autoren sollen nach Aufschliefsen mit Königswasser bei der Citratmethode unrichtige, weil höhere Ergebnisse erhalten werden. Vf. hat bisher bei richtigem Arbeiten zwischen dem Aufschlufs durch Königswasser und durch H_2SO_4 Unterschiede nicht gefunden. Wenn nach dem Schwefelsäureverf. zuweilen niedrigere Resultate gefunden werden, so liegt dies vielleicht daran, dafs nach dem Versetzen der stark schwefelsauren Phosphatlsg. mit ammoniakalischer Citratlsg. eine starke Erwärmung eintritt u. die Mischung dann nicht genügend abgekühlt wird, ehe der Zusatz von Magnesiamixtur erfolgt. Dies ist jedoch unbedingt notwendig, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen. (Chem.-Ztg. **29**. 1293—94. 16/12. 1905. Möckern.) WOY.

M. Philips, *Über die Bestimmung von Silicium neben Kieselsäure.* Die übliche

Bestimmungsmethode hat den Nachteil, daſs sich etwas Si beim Glühen oxydiert und beim Behandeln mit HF-Lsg. entweicht; das von anderen vorgeschlagene Trocknen bei 80° vor und nach dem Behandeln mit kalter HF-Lsg. führt ebenfalls nicht zum Ziel. Ferner wird reines Si durch HF angegriffen. Vf. schlägt vor, das fein zerriebene Gemisch von Si u. SiO_2 in heiſser KOH zu lösen, wobei pro Atom Si 2 Mol. Wasserstoff frei werden, die leicht auf Si umzurechnen sind. Die Summe von Si + SiO_2 erhält man am besten in einer zweiten Probe durch Aufschlieſsen mit Na_2CO_3 + KNO_3 und SiO_2-Best. nach der üblichen Methode. Vf. gibt einen dem Azotometer ähnlichen App. an. Bei Beleganalysen ist die durchschnittliche Abweichung von Mittel noch nicht 0,1% vom Wert; die nach der Methode des Vfs. erhaltenen Zahlen für den Si-Gehalt sind kleiner als die durch Gewichtsanalyse gefundenen, weil beim Lösen in KOH und Wägen des SiO_2 das jedem Si-Präparat beigemengte SiO_2 fälschlich als Si in Rechnung gesetzt wird. (Z. f. angew. Ch. 18. 1969—72. 15/12. [1/11.] 1905.) W. A. Roth-Berlin.

Eugenio Pinerua Alvarez, *Über ein neues Reagens auf Kalium.* (Gaz. chim. ital. **35**. II. 463—65. — C. **1905**. I. 1337.) Roth-Breslau.

R. Bensemann, *Analyse des Natronsalpeters.* Vf. beschreibt seine Methode (Z. f. angew. Ch. **18**. 166. 939 u. 1225; C. **1905**. II. 166. 272 u. 1050) nochmals in ausführlicher Form. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1972—74. 15/12. [10/10.] 1905. Berlin.) Woy.

W. Heike, *Über Vanadinbestimmungen.* Zur Best. von Vd in Erzen, Schlacken und Eisen ist bei Ggw. unerheblicher Mengen von Cr das Verf. von Campagne (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3164; C. **1903**. II. 1088) als kurz und genau zu empfehlen. Die Differenzen nach diesem Verf. stiegen, entgegen den Angaben anderer Forscher, nicht über 0,1%. Der Vorschlag von Campagne, bei Ggw. von Cr k. zu titrieren, ist unannehmbar, da die Rk. unter diesen Umständen zu langsam verläuft. Ist ein gröſserer Gehalt an Cr in der betreffenden Probe vorhanden, so ist das in Ledeburs Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 6. Aufl., S. 113, angegebene Verf. anzuwenden. Dagegen sind die anderen noch üblichen Methoden: a) Reduktion des V_2O_5 mit Zn und H_2SO_4 (vergl. Ledeburs Leitfaden usw., 6. Aufl., S. 45), u. b) ein kolorimetrisches Verf. — die durch Schütteln mit Ä. vom Fe befreite, schwefelsaure, Vd-haltige Lsg. wird mit H_2O_2 versetzt (rötlichgelbe bis blutrote Färbung) — weit weniger verläſslich. (Stahl u. Eisen **25**. 1357—59. 1/12. 1905. Freiberg i/S. Eisenhüttenlab. K. Bergakademie.) Roth-Breslau.

Ferd. M. Meyer, *Nochmals „Portlandzement“.* Vf. stellt mehrere Punkte der Entgegnung von Schreiber (Z. f. angew. Ch. **18**. 1629; C. **1905**. II. 1466) richtig, insbesondere die Beurteilung von Treibrissen und die Behandlung der Frage, ob der Nachweis von CO_2 im abgebundenen Zement einen Rückschluſs auf eine schlechte Beschaffenheit des verwendeten Zements gestattet. Die letzte Frage ist unbedingt zu verneinen. Zemente sind erst dann als Treiber zu betrachten, wenn sie Verkrümmungen und radial verlaufende, nach dem Rande sich verbreiternde Risse zeigen, womit nicht Schwindrisse zu verwechseln sind. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1975—76. 15/12. [3/11.] 1905. Malstatt-Burbach.) Woy.

Vallety, *Schnellbestimmung der Schmelzbarkeit von Schlacken.* Vf. bestimmt in 2 g nach Schmelzen mit 8 g Na-K-Carbonat und Abrauchen mit H_2SO_4 SiO_2, teilt das Filtrat und bestimmt in einem Teile Eisen, im zweiten Fe + Al nach Beseitigung der durch H_2S fällbaren Metalle. Die Formel $\frac{1}{SiO_2 + Al_2O_3}$ gibt ein

gutes Maſs für die Schmelzbarkeit der Schlacke. (Ann. Chim. anal. appl. **10**. 456 bis 457. 15/12. 1905.) Wey.

Richard Meyer und **Ernst Hartmann**, *Zur direkten Bestimmung von Acetyl- und Benzoylgruppen.* Das von Lewkowitsch (J. Soc. Chem. Ind. **9**. 982) in die techn. Analyse eingeführte Verf. zur *Best. der Acetylzahl* kann auch in der von R. u. H. Meyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2965) ausgearbeiteten, ebensogut für Benzoylbestst. brauchbaren Form zu hohe Werte liefern, weil bei längerem Erhitzen von alkoh. KOH am Rückflufskühler der Luftsauerstoff einen Teil des A. zu Essigsäure oxydiert. So fanden Vff. bei einem blinden Vers., bei welchem 5 g Ätznatron mit 150 ccm Äthylalkohol 4 Stdn. gekocht wurden, 0,0129 g Essigsäure. Dieser Fehler wird auf die Hälfte reduziert, wenn man den A. durch *Methylalkohol* ersetzt. — Eine zweite Fehlerquelle ist die *Kohlensäure*, die aus der Luft aufgenommen werden oder aus dem zur Dampfdest. benutzten W. stammen kann. — Am besten arbeitet man wie folgt: 0,5—0,7 g Substanz werden mit 5 g NaOH und 50 ccm über Pottasche fraktioniertem Methylalkohol gekocht (bei Acetaten genügt meist 1 Stde.); dann wird die abgekühlte Fl. mit 50 ccm Phosphorsäure (D. 1,104) vermischt und mit Wasserdampf behandelt. Dabei bedient man sich eines geeigneten Tropfenfängers u. bringt in den Dampfentwickler etwas Kalk. Die Dest. ist als beendigt anzusehen, sobald 150 ccm Destillat nur noch 1—2 Tropfen $^1/_{10}$-n. Barytlsg. (Indikator: Phenolphtalein) verbrauchen. — Die Benzoesäure kann mit hinreichender Genauigkeit in gleicher Weise titriert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3956 bis 3958. 9/12. [21/11.] 1905. Braunschweig. Techn. Hochschule. Lab. f. analyt. u. techn. Chemie.) Stelzner.

Alexandre Leys, *Einwirkung der Aldehyde auf Merkurioxyd in alkalischer Lösung. Unterscheidung von Formaldehyd und Acetaldehyd.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1316—20. 20/12. 1905. — C. **1905**. II. 855.) Bloch.

H. Henkel u. **W. A. Roth**, *Chemische und physikalische Methoden zur Analyse verdünnter, rein wässeriger Glycerinlösungen.* Die Vff. behandeln nur reine Wasser-Glyceringemische, für welche bislang nicht genügend genaue Analysenmethoden vorliegen. Die bisher angegebenen Methoden werden kritisch durchgegangen. Es empfiehlt sich, die *Oxydation* mit Lsgg. von $CrO_3 + H_2SO_4$ statt $K_2Cr_2O_7$ vorzunehmen, wodurch man Zeit und Flüssigkeitsmenge spart, und die entstehende Kohlensäure in einem wägbaren, kleinen Natronkalkturm mit $CaCl_2$-Rohr zu wägen. Die Oxydation geht in einem weithalsigen 100 ccm-Rundkolben auf dem Wasserbad in etwa 3% Glycerin enthaltender Lsg. vor sich. Vor und nach der Oxydation wird CO_2-freie Luft durchgeblasen. Zwischen Kolben und Turm liegt ein mit H_2SO_4-CrO_3 und ein mit konz. H_2SO_4 beschicktes Waschfläschchen. Der mittlere Fehler beträgt 0,2%, die Versuchsdauer bei ca. 0,6 g Glycerin 1—$1^1/_2$ Stdn. Mit festem $KMnO_4 + H_2SO_4$ als Oxydationsmittel und Erhitzung bis fast zum Kp. beträgt der mittlere Fehler bei kürzerer Versuchsdauer nur 0,09%. In beiden Fällen scheint die Oxydation zu CO_2 stufenweise vor sich zu gehen.

Die Vff. bestimmen die *D.D.* von verschieden konz. (bis 20%ig.) Glycerinlsgg. mittels eines ca. 18 g fassenden Pyknometers bei 15, 20 und 25° auf wenige Einheiten der fünften Dezimale. Die Lsgg. werden durch sorgfältiges Einwägen von 94,42% igem Glycerin (aus drei genauen Verbrennungen abgeleitet) hergestellt. Es ergeben sich die Interpolationsformeln für D^{15}_4. $d_{Lsg.} = d_W. + 0{,}002\,3879\,p + 0{,}000\,004\,302\,p^2$, bezw. $p = (d_{Lsg.} - d_W.)\,418{,}436 - (d_{Lsg.} - d_W.)^2\,289{,}311$; für D^{20}_4. $d_{Lsg.} = d_W. + 0{,}002\,3695\,p + 0{,}000\,004\,6658\,p^2$, bezw. $p = (d_{Lsg.} - d_W.)\,425{,}537 - (d_{Lsg.} - d_W.)^2\,325{,}072$, für D^{25}_4. $d_{Lsg.} = d_W. + 0{,}002\,315\,97\,p + 0{,}000\,004\,9718\,p^2$,

bezw. $p = (d_{Lsg.} - dW.)\ 431{,}281 - (d_{Lsg.} - dW.)^2 361{,}875$ (p = Prozentgehalt). Ebenso genau, aber weit schneller als das Pyknometer arbeitet das *Zeissche Eintauchrefraktometer*, das nicht direkt Brechungsexponenten angibt, sondern in willkürlichen Skalenteilen die Verschiedenheit des Brechungsexponenten der Lsg. gegen W. (Versuchstemperatur 17,5°; Beleuchtung beliebiges, weifses Licht). Ist N die auf weniger als 0,1 bestimmbare Verschiebung der Grenzlinie zwischen Hell u. Dunkel auf der Skala gegen die mit W. gefundene Einstellung, so gilt die Formel $N = 3{,}057\ p + 0{,}0117\ p^2$. Eine Kontrolle zeigt, dafs die $KMnO_4$-Methode, die D. u. das Refraktometer gut übereinstimmende Zahlen liefert (z. B. 8,178%, 8,181%, 8,192%). Das angewandte Glycerin besafs einen Aschengehalt von ca. 0,002% (wohl NaCl); Bestimmungen des Leitvermögens von Glycerinlsgg. führten auf denselben Salzgehalt. Das 94%ig. Glycerin leitet absolut nicht. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1936—41. 8/12. [25/10.] 1905.) W. A. Roth-Berlin.

Otto Rosenheim, *Neue Proben auf Cholin in physiologischen Flüssigkeiten.* 1. *Perjodidprobe.* Es ist am vorteilhaftesten, zunächst die Platinchloridverb. des Cholins nach dem Verf. von Halliburton u. Mott (Phil. Trans. Roy. Soc. **191**. 1899 u. **194**. 1901) darzustellen. Der Nd. nach Zusatz von Platinchlorid wird in einigen ccm 15%ig. A. gel., filtriert und bei 40° auf Glasplatten verdunstet. Bei Zusatz der Jodlsg. (2 g J u. 6 g KJ gel. in 100 ccm W.) bleiben die Kalium- und Ammoniumplatinchloridkristalle unverändert, während die gelben oktaedrischen oder prismatischen Cholinplatinchloridkristalle verschwinden u. an ihrer Stelle die dunkelbraunen, bis 0,8 mm langen platten- oder prismenförmigen Kristalle, die dichroitisch und doppelbrechend sind, auftreten. — Ihre B. und ihre Unbeständigkeit spricht dafür, dafs hier das Cholinperjodid vorliegt. Mit dieser Methode konnte das Cholin in 20 ccm Blut nachgewiesen werden, wenn es im Verhältnis von 1:20000 zugesetzt wurde. — 2. *Alloxanprobe.* Ein Tropfen einer 1%ig. Lsg. von Cholin HCl gibt mit einer gesättigten Lsg. von Alloxan beim Verdampfen auf dem Wasserbade schöne rotviolette Farbe, die nach Zusatz von KOH oder NaOH tief blauviolett wird. Bei Nachweis in Cerebrospinalflüssigkeit oder in Blut, müssen die Fll. zuerst enteiweifst werden, da Eiweifs, ebenso wie Ammoniumsalze die Rk. ebenfalls geben. Auch an der Cholinplatinchloridverb. kann die Rk. angestellt werden (cf. Original). — 3. *Wismutprobe.* (Dragendorff 1866.) Die Empfindlichkeit der Probe ist bedeutend vermehrt, wenn zur Lsg. des Kaliumwismutjodids nur die nötige Menge KJ verwendet wird. Vf. benutzt zur Bereitung des Reagens die Vorschrift von Kraut (Liebigs Ann. **210**. 310). Ein Tropfen dieser Lsg. zu 1—2 ccm einer sehr verd. Cholinlsg. gibt sofort einen charakteristischen, ziegelroten, amorphen Nd. Eiweifskörper sind vorher zu entfernen. Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. ist noch nicht festgestellt, aber eine starke Rk. wurde noch erhalten mit dem Extrakt von 20 ccm Blut, das Cholin im Verhältnis von 20000:1 enthielt. (Journ. of Physiology **33**. 220—24. 19/12. 1905. London. Kings College. Phys. Lab.) Rona.

Julius Donath, *Nachweis von Cholin in der Cerebrospinalflüssigkeit mittels des Polarisationsmikroskopes.* In geringen Mengen von Cerebrospinalflüssigkeit oder von Blut ist die eventuelle Anwesenheit von Cholin infolge der Doppelbrechung der Cholinplatinchloridkristalle (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 526; **42**. 563; C. **1903**. II. 1254; **1904**. II. 1478) unter dem Polarisationsmikroskop nachweisbar. (Journ. of Physiology **33**. 211—19. 19/12. 1905. Budapest.) Rona.

H. Lührig, *Über Fehlerquellen bei Verwendung von Tierkohle beim Nachweis von Stärkesirup nach der steueramtlichen Vorschrift.* Vf. hat bei der Polarisation eines Fruchtsaftes die Beobachtung gemacht, dafs bei Anwendung von Bleiessig

als Klärmittel eine Rechtsdrehung zu beobachten war, die sich bei Anwendung von Tierkohle nicht zeigte. Nachprüfungen haben ergeben, daſs Tierkohle ein sehr erhebliches u. dazu für verschiedene Sorten stark wechselndes Absorptionsvermögen für Glucose und die unter dem Sammelnamen Dextrin zusammengefaſsten Körper des Stärkesirups hat. Aus diesem Grunde bedingt die vorgeschriebene Anwendung von Tierkohle bei der steueramtlichen Vorschrift für Unters. stärkezuckerhaltiger Abläufe eine sehr erhebliche und unübersehbare Fehlerquelle, die zu einem Übersehen von mehr als 10% Stärkezucker führen kann. Aus gleichen Gründen muſs die Methode von JUCKENACK (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **8**. 18; C. **1904**. II. 734) für Unters. von Fruchtsäften, bei der allgemein die Anwendung von Tierkohle empfohlen wird, unberechenbare Fehlerquellen in sich bergen. (Pharm. Centr.-H. **46**. 951—57. 21/12. [28/11.] 1905. Chemnitz. Chem. Unters.-Anst. d. Stadt.) WOY.

C. Beger, *Die Sinacidbutyrometrie in ihrer Anwendung auf Schaf-, Ziegen- und Kuhmilch*. Das Verf. ist auch bei Schaf- und Ziegenmilch anwendbar. Vf. ist auf Grund seiner Verss. zu der Überzeugung gekommen, daſs die Methode einen Weg bedeutet, der, weiter verfolgt, zum Ziele führen kann. Daſs sie aber je die GERBERsche Best. erreichen oder gar verdrängen könnte, scheint ihm ausgeschlossen. Für den Berufschemiker liegt kein Grund vor, die GERBERsche Methode wegen der ätzenden Reagensien aufzugeben, und für den Laien ist die Sinacidbutyrometrie noch nicht ausgebildet genug, um absolut sichere Resultate zu liefern. (Milchwirtschaft Centralblatt **1**. 547—51. Des. 1905. Güstrow.) WOY.

R. Steinegger, *Die „Aldehydzahl" der Milch*. Durch Zusatz von Formaldehyd werden bekanntlich einige Eigenschaften der Milch verändert. So fand LÖWENSTEIN (Z. f. Hyg. **48**. 238; C. **1905**. I. 893), daſs die Gerinnbarkeit der Milch durch Lab durch einen Formalinzusatz abgeschwächt, bis aufgehoben werden kann, und daſs hierbei der Grad der Veränderung in erster Linie von der Dauer der gegenseitigen Einw. und erst in zweiter Linie von der Formalinmenge abhängt. Vf. bestätigt diese Beobachtung. Bei längerer Einw. des Formalins nimmt die Labfähigkeit nur bei gröſseren Formalinzusätzen ab, bei kleineren nimmt sie zu infolge Erhöhung der s. Rk. Die Zunahme des Aciditätsgrades der Milch, die schon von HANNE (Milch-Ztg. **33**. 42) und HESSE (Molkereizeitung **1904**) bemerkt worden ist, hat man vielfach einer Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure durch ein oxydierendes, Aldehydase genanntes Medium zugeschrieben, wogegen RAUDNITZ bei direkt darauf gerichteter Prüfung Ameisensäure nicht nachweisen konnte.

Vf. hat sich die Aufklärung der Säurezunahme der Milch nach Formaldehydzusatz zur Aufgabe gestellt. Er fand, daſs der Säuregrad der Milch mit steigendem Formaldehydzusatz zunimmt, bis schlieſslich bei 1,2—1,8% Formaldehyd eine Sättigung eintritt. Ein weiterer Zusatz hat auf den Säuregrad keine Einw. mehr. Mit der Sättigung durch Formalin verliert die Milch ihre Labfähigkeit. Die Säurezunahme ist ein quantitativ verlaufender Prozeſs rein chemischer Natur. Vf. versteht unter der „Aldehydzahl" die durch Formaldehyd erreichbare höchste Zunahme des nach dem Verf. von SOXHLET-HENKEL bestimmten Säuregrades Milch. Für normale Milchproben schwankt die Aldehydzahl von 5,8—8,5°. Die Schwankungen der Aldehydzahl sind für die Milch verschiedener Kühe recht erhebliche. Bei den einzelnen Kühen repräsentiert die Aldehydzahl dagegen einen ziemlich konstanten Wert. Kolostrummilch besitzt eine hohe Aldehydzahl, etwa 17.

Die Aldehydzahl steht mit den Eiweiſskörpern der Milch in engster Beziehung, sie wird sowohl vom Parakasein, als auch von den in den Molken l. Eiweiſskörpern zustande gebracht. Die Säurezunahme wird dadurch bewirkt, daſs beim Behandeln von Milch mit Formalin bei den Eiweiſsstoffen die vorhandenen Aminogruppen

durch die Einw. des Aldehyds abgestumpft werden, u. dementsprechend der Säurecharakter dieser Eiweifskörper zunimmt. Das Gleiche bewirkt ein Zusatz von Acetaldehyd oder Benzaldehyd, wie andererseits Leucin und Tyrosin auf Aldehydzusatz ihren Säurecharater verstärken. Da die Aldehydzahl entsprechend dem Gehalt der Milch an Eiweifsstoffen einen konstanten Wert hat, so ist sie geeignet, bei der Prüfung einer Milch auf Wässerung gute Dienste zu leisen, erhält ihren vollen Wert allerdings erst dann, wenn die verfälschte Milchprobe mit der Stallprobe verglichen werden kann. Diese wird weder durch Entrahmung oder Aufrahmung verändert, noch ist sie davon abhängig, ob die ersten Melkanteile oder späteren Teile untersucht werden. Ebenso ist sie von dem sonstigen Säurezustand der Milch unabhängig. Da die Best. der Aldehydzahl schnell ausführbar ist, kann sie als ein Ersatz der N-Best. der Milch dienen. 1° Aldehydzahl = 0,0758 g N. Die Best. der Aldehydzahl geschieht auf folgende Weise: Man mifst von einer Milch in 2 Bechergläser je 100 ccm ab und bestimmt in der einen Probe den Säuregrad. Die andere Probe versetzt man mit wenigstens 5% Formalin (1,8% reinen Aldehyd enthaltend) und ermittelt ebenfalls den Säuregrad. Die Differenz zwischen den beiden Ergebnissen ist die Aldehydzahl. Man kann die Best. in der gleichen Probe auch so ausführen, dafs man zunächst den Säuregrad bestimmt, dann Formalin zusetzt und mit der Titration fortfährt. Der Säuregrad des verwendeten Formalins ist in Abzug zu bringen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 659—71. 1/12. 1905. Liebefeld bei Bern. Schweiz. Milchwirtschaftl. Versuchsstation.) Woy.

J. Dekker, *Fettbestimmung in Milch.* Von dem Gedanken ausgehend, dafs eine Fettbest. der Milch nicht nur genaue Resultate liefern, sondern auch leicht u. rasch zu bewerkstelligen sein mufs, hat Vf. folgende Methode ausgearbeitet: 10 ccm Milch werden in einem Kolben mit 10 ccm starker HCl gekocht, bis der Kaseïnniederschlag wieder einigermafsen verschwunden ist. Nach der Abkühlung schüttelt man die dunkelbraun gewordene Fl. mit 50 ccm Chlf. aus, fügt nach ca. 5 Min. 3 g Tragacanth hinzu und schüttelt wieder. Von dem Schleim kann man leicht 40 ccm Chlf. abgiefsen, in denen das Fett von 8 ccm Milch enthalten ist und nach Abdestillieren des Chlfs. und einstündigem Trocknen bei 100° gewogen wird.

Was sonst an Methoden der Fettbest. in der Litteratur vorhanden ist, hat Vf. ausführlich zusammengestellt, zum Teil auch selbst geprüft und gefunden, dafs die Methode Bonnemas höhere Werte liefert als die gewichtsanalyt. Best., die Liebreichsche Methode viel zu niedrige. Die Methode Lecomte (Journal de Chimie Physique [6] **13**. 58; C. **1901**. I. 424) verlangt mehr als 3 × 24 Stdn., um das Fett aus der Na_2SO_4-Milchmasse herauszuziehen. Zweckmäfsig ist die Methode Guillots überall da, wo es sich darum handelt, Trockenrückstand, Fett und Milchzucker in derselber Menge Milch zu bestimmen. Gute Resultate gab auch die Methode Gerbers. Dem Mittelwert aus den Bestst. nach all' diesen Methoden am nächsten aber kam die Methode des Vfs. (Pharmaceutisch Weekblad **42**. 977—86. 2/12; 1002—12. 9/12. [Okt.] 1905. Haarlem. Lab. van ter Kolonial Museum.) Leimbach.

August Schroeder, *Beiträge zur Kenntnis einiger ausländischen Fette und Öle.* Untersucht wurden das Fett aus den Samen von Lepidadenia Wightiana Nees (I.), Strychnos nux vomica (II.), Hevea brasiliensis Müller (III.) und das Öl aus der Wurzel von Polygala Senega L. (IV.). — Allgemeiner Teil: Die Best. der VZ. geschah in der von Benedict-Ulzer angegebenen Weise; bei II. und IV. wurde Alkaliblau 6 B als Indikator verwendet. Die Jodzahlen bestimmte Vf. nach dem Verf. von A. Panchaud (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **17**. 113), den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren nach der Methode von Reichert-Wollny (The Analyst **1900**. 309), denjenigen an wasserunl. Fettsäuren und unverseifbaren Bestandteilen

nach dem alten HEHNERschen Verf. Bei der Best. der SZ. wurde als Lösungsmittel ein Gemisch von 1 Teil absol. A. und 2 Teilen Amylalkohol verwendet. Die Best. der Glycerinausbeute erfolgte nach den Angaben von SHUKOW und SCHESTAKOW (Z. f. angew. Ch. **1905**. 294; C. **1905**. I. 1051), diejenige der unverseifbaren Substanzen nach der Methode von BÖMER. Bei der Ermittlung der hydroxylierten Fettsäuren wurde nach dem Vorschlag von BENEDICT-ULZER, bezw. LEWKOWITSCH verfahren. Die Zerlegung der Fette und Öle in Fettsäuren und Glycerin wurde nach den Angaben von ISSEL DE SCHEPPER und GEITEL ausgeführt. Zur Trennung der gesättigten und ungesättigten und zur weiteren Trennung der gesättigten Fettsäuren benutzte Vf. die Verff. von FARNSTEINER und HEINTZ.

Spezieller Teil: Die Best. der verschiedenen Konstanten und Variabelen ergab folgende Mittelwerte:

	VZ.	Jodzahl	REICHERT-MEISSLsche Zahl	HEHNERsche Zahl	SZ. I.	SZ. II.	Acetylzahl	Glycerin %	Unverseifbares %
I.	268,2	2,277	1,47	76,05	3,35	8,815	—	13,03	1,44
II.	159,65	64,2	1,71	94,86	27,4	69,2	42,23	8,67	16,93
III.	198,15	127,75	—	95,06	57,4	—	27,9	9,49	0,705
IV.	193,83	81,85	6,43	85,8	37,9	—	44,46	8,3	12,78

Die SZ. II. zeigt den Fortschritt der Hydrolyse des Fettes im Laufe der Zeit an. Die Jodzahl bei III. bezieht sich auf das mit PAe. extrahierte Öl, bei IV. auf das Öl + Unverseifbarem; für das mit Ä. extrahierte, bezw. für das Öl ohne Unverseifbares wurde die Jodzahl 117,63, bezw. 78,37 ermittelt. — I. Fett aus den Samen von Lepidadenia Wightiana Nees: Das durch Extraktion der Samen mittels PAe. in einer Ausbeute von 51% gewonnene Fett bildete eine nahezu weiße, spröde M. ohne charakteristischen Geruch und Geschmack, E. 27°, F. 46,2°, D^{41}. 0,8734, l. bei 20° in der gleichen Menge Chlf., CS_2, Xylol und Ä., in der 1,5fachen Menge Bzl., in der 10fachen Menge Aceton, in der 15fachen Menge absol. A., bei 4° in dem Fünffachen der angeführten Lösungsmittelmengen. Die weitere Unters. ergab folgende Zus. des Fettes: 1,67% freie Fettsäuren, berechnet als Ölsäure, 1,44% Unverseifbares, 2,6% Olein und 95,96% Laurin. — II. Öl aus den Samen von Strychnos nux vomica: Die Extraktion der Samen mit Ä. lieferte 4,2% eines tiefgrünen, stark fluoreszierenden, intensiv bitter schmeckenden Öles, welches bei gewöhnlicher Temperatur feste Glyceride ausschied und erst bei 28° völlig geschmolzen war; D^{30}. 0,8826. Das Öl enthielt 3,18% Strychnin + Brucin. Nach Entfernung der Alkaloide betrug die VZ. 166,2, die Jodzahl 69,4. Die Verseifung ergab die Ggw. einer geringen Menge flüchtiger SS., unter ihnen Buttersäure und wahrscheinlich Caprinsäure, ferner von Arachinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Aus den gewonnenen Resultaten berechnet sich die Zus. des Strychnosöles wie folgt: 16,93% Unverseifbares, 8,6% feste Glyceride, 74,47% Olein, einschließlich der flüchtigen und 13,79% freier Fettsäuren, berechnet als Ölsäure.

III. Öl aus den Samen von Hevea brasiliensis Müller: Durch Extraktion der Samen mit PAe. wurden 27,5% eines klaren, hellgelben, durch Extraktion mit Ä. 24,32% eines tiefgrünen, dickfl. Öles erhalten. Letzteres Öl wurde bei 26° fl., schied aber bei 21° bereits feste Glyceride ab; D^{20}. 0,9293, all. in Chlf., Ä., Bzl., PAe. und CS_2, schwerer in Aceton und A. Flüchtige SS. fehlten, ebenso Ölsäure. Die Verseifung ergab die Ggw. von Palmitinsäure, Stearinsäure und höher ungesättigten Säuren als Ölsäure. — IV. Öl aus der Wurzel von Polygala Senega L.: Die Wurzel lieferte 4,55% eines tief dunkelbraunen, dickfl., aber nicht erstarrenden Öles von mildem Geschmack und schwach ranzigem Geruch,

ll. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton und CS_2, schwerer in A. und Xylol, nur teilweise l. in PAe., D^{18}. 0,9616. Beim Auflösen des Öles in PAe. blieben 12,5% eines schwarzen, glänzenden Harzes zurück. Die Verseifung des so gereinigten, klaren, gelbbraunen Öles ergab die Ggw. von Salicylsäure, Valeriansäure, Essigsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Die Zus. des Öles liefs sich hieraus wie folgt berechnen: 12,78% Unverseifbares, 7,93% Palmitin und 79,29% Olein, einschliefslich der flüchtigen und 19,75% freier Fettsäuren, berechnet als Ölsäure. (Arch. der Pharm. **243**. 628—40. 28/11. 1905. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. **Marcusson**, *Die Bestimmung des Wassergehaltes von Ölen, Fetten, Seifen, Harzen usw.* Die vom Vf. früher (Mitt. K. Materialprüfungsamt zu Grofs-Lichterfelde West **22**. 48; C. **1904**. II. 962) angegebene Methode hat sich besonders dann bewährt, wenn in einer Probe neben W. sonstige flüchtige oder veränderliche Stoffe zugegen sind, ferner bei Gemischen von Ölen mit Seifen, sowie schliefslich bei Ggw. gröfserer Mengen W. Statt Toluol verwendet Vf. jetzt Xylol, das das W. auch aus schwer zu entwässernden, z. B. seifenhaltigen Proben glatt übertreibt. Die Menge der betreffenden Substanz soll möglichst nicht unter 20 g betragen, die Menge des übergehenden W. nicht mehr als 5—10 ccm; der Auffangcylinder befindet sich zweckmäfsig in einem Blechgestell. Auch ist der Zusatz von Bimsstein vor der Dest. durchaus erforderlich. Nach beendeter Dest. wird der Cylinder in w. W. gestellt, an den Wandungen haftende Wasserbläschen werden mit einem Glasstabe nach unten gestofsen und sodann nach Einstellen in W. von 15° abgelesen. Um auch die geringen Mengen W., die sich im Xylol lösen, zu berücksichtigen, verwendet man ein mit W. destilliertes und nach erfolgter Klärung vom W. getrenntes Xylol. Das Xylolverf. ist nach Vf. für die Wasserbest. in *Maschinenschmierfetten (konsistenten Maschinenfetten), Wagenfetten, Roherdölen, Mineralschmierölen, Ölkuchen, wasserlöslichen Mineral-* und *Teerölen*, wie *Lysol, Kreolin* usw., *Türkischrotölen, Emulsionswollölen, Dégras* und *Seifen* zu empfehlen und anderen angegebenen Methoden vorzuziehen. Geringe NH_3-Mengen beeinflussen kaum das Ergebnis der Wasserbest., gröfsere Mengen sind in einem Teil der wss. Schicht mit HCl zu titrieren und in Rechnung zu ziehen. *Alkohol* geht zum grofsen Teil bei der Dest. mit in die wss. Schicht über; in diesem Fall ergibt sich der Wassergehalt durch Best. der D. der Wasserschicht. Bei der Seifenunters. nach der Xylolmethode hat man noch den Vorteil, im Destillationsrückstand Carbonat neben freiem Alkali durch Behandeln mit neutralisiertem A., Filtrieren, Titrieren des Filtrats, Wägen des Rückstandes usw. bestimmen zu können. Auch für *Harze* und *Balsame* ist die Wasserbest., z. B. für die Bewertung von *Styrax*, von Wichtigkeit. In einer gebräuchlichen Handelsmarke wurden durch Xyloldest. z. B. 23,2% W. gefunden. Schliefslich ist auch für *imprägnierte Hanfseile*, in denen manchmal sich die Imprägnierungsmasse nicht direkt ermitteln läfst, die Wasserbest. mit Xylol zur indirekten Best. verwendbar, indem man aus der Wassermenge und der Menge des mit Bzl. erschöpfend ausgezogenen und bei 105° getrockneten Hanfseils den Teergehalt berechnet. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Grofs-Lichterfelde West **23**. 58 bis 63. 1905.) ROTH-Breslau.

O. **Vogt**, *Über Farbenreaktionen zur qualitativen Prüfung der Leberöle.* Die in das Schweizer, wie Deutsche Arzneibuch zur Prüfung von Lebertran aufgenommene HAGER-SALKOWSKIsche Lipochromrk. (H_2SO_4-Rk.) kann nach Vfs. Ansicht zu schweren Irrtümern Veranlassung geben. Bei der KREMELschen Rk. (3 Tropfen rauch. HNO_3 zu 15 Tropfen Lebertran) wird meist angegeben, dafs sie mit reinen Dorschleberölen beim Einlaufen der S. keine blauen, bezw. blauvioletten Streifen zeigen, sondern von Anfang an die feurige Rosafärbung gebe. Vf. hat mehrfach

beobachtet, daſs diese blauvioletten Streifen auch bei reinen Dorschleberölen auftreten, daſs aber das feurige Rosa, das beim Mischen kurze Zeit klar auftritt, eine bei unverfälschtem Dorschleberöl nie fehlende typische Rk. bedeutet. Robbenspecktrane geben höchstens blaſs-gelblichbraune Färbungen, Schellfischlebertran eine schmutzig-bräunliche Färbung, nachdem beim Einlaufen der S. einige blaue Streifen vorübergehend sichtbar waren. Vf. hat die LIEBERMANNsche Cholestolreaktion für Lebertran wie folgt benutzt u. nennt sie „LIEBERMANN-VOGTsche Reaktion.“ Man schüttelt die gekühlte Mischung von 20 Tropfen Chlf., 40 Tropfen Essäureanhydrid und 3 Tropfen H_2SO_4 mit 3 Tropfen Dorschlebertran. Es zeigt sich eine intensive blaue Färbung, welche rasch verschwindet und, ohne ganz zu verblassen, innerhalb 20—40 Sek. in bleibendes Olivengrün übergeht. Specktrane geben rotbraune, nach einiger Zeit in blaſs-gelbbraun bis gelbgrünlich übergehende Färbungen. Mischungen von Dorschleberöl mit Specktran können noch Blau andeuten (bis auf ca. 50%, herunter), verblassen aber dann rasch in Farblos bis Grau u. gehen nach einiger Zeit erst in gelbliches Grün, schlieſslich in Gelb-Olivengrün über, das Schellfisch- und andere Leberöle geben vorerst schmutzig-rotviolette bis bräunliche Färbungen, welche nach einiger Zeit in bräunliches Grün übergehen. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **43**. 674—75. 9/12. [3/12.] 1905. St. Gallen.) WOY.

A. Jonscher, *Zur Beurteilung von Safran.* Vf. hat 9 Muster spanischer und französischer Safrane untersucht. Sie zeigten 11,1—26,7% Griffel. Nur eine Probe mit 4% Griffeln hätte somit der von der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker aufgestellten Forderung entsprochen, daſs Naturellsafran nicht mehr als 10% Griffel enthalten dürfe. Vf. fand im Durchschnitt bei den Narben 9,5% W., 4,60% Asche, 6,83% in Ä. l. Fett, 0,34% äth. Öle, bei den Griffeln 13,6% W., 6,20% Asche, 4,90% Fett, 0,23% äth. Öl. Zwischen französischen und spanischen Handelsmarken besteht ein grundlegender Unterschied nicht. Durch die Vermehrung der Griffel wird Würze und Farbkraft des Safrans erniedrigt. Als bestes Mittel, um die Güte eines gemahlenen Safrans zu beurteilen, schlägt Vf. vor, die Farbkraft kolorimetrisch mit derjenigen eines nur aus Narben bestehenden Normalmusters zu vergleichen, diese = 100 gesetzt. Fällt hierbei die Farbkraft unter 70, so sei eine Spitzensumahlung anzunehmen. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 444—50. 15/12. [26/9.*] 1905. Zittau. Vortrag auf d. 10. Hauptvers. d. Verb. selbst. öffentl. Chemiker Deutschlands zu Magdeburg.) WOY.

Felix v. Oefele, *Statistische Vergleichstabellen für den Gehalt des menschlichen Kotes an phosphorhaltigen Substanzen.* (Vgl. Pharm. Centr.-H. **46**. 863; C. **1905**. II. 1835.) Vf. erörtert eingehend die Phosphorbest. im menschlichen Kot unter Anführung zahlreicher Analysenresultate, die zum Teil von ihm selbst erhalten worden sind, zum Teil aus der Literatur stammen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 244—62. [4/10. 1905.] Bad Neuenahr.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Piperin.* Ein Gemisch von fein pulverisiertem Kupfersulfat und Piperin färbt sich auf Zusatz von HCl erst hellgrün, dann dunkelgrün. Ein solches von Piperin u. Kupferoxychlorid wird durch NH_3 mit intensiv blauer, allmählich verblassender Farbe gel.; der Trockenrückstand der Lsg. wird durch HCl urangrün gefärbt. — Salzsäure und Schwefelsäure erzeugen mit Piperin eine charakteristische gelbe Färbung. — Bringt man zu einem klaren, möglichst durchsichtigen Kriställchen von $Hg_2(NO_3)_2$ einen solchen von Piperin und gibt etwas W. hinzu, so färbt sich der Piperinkristall allmählich gelb, während das Hg-Salz farblos bleibt; auf Zusatz von kons. H_2SO_4 geht diese gelbe Färbung in Rot über. Ein Gemisch von Piperin und $HgCl_2$ wird

durch W. schwefelgelb gefärbt. — Eine kons. $SbCl_3$-Lsg. gibt mit Piperin eine schwefelgelbe Färbung. Das Gleiche tritt zunächst auch bei einer konz. $BiCl_3$-Lsg. ein; später bilden sich in der letzteren Fl. braunrote Ausscheidungen. — Die Rkk. mit $FeCl_3$, Kobaltnitrat, $NaJO_3$, $K_2Cr_2O_7$, Ammoniumheptamolybdat, Wolframsäure, Kaliumferrocyanid und Ammoniumpersulfat bieten wenig Charakteristisches. — Formaldehyd ragiert nicht. — Konz. KCNS-Lsg. erzeugt mit dem Piperin nach Zusatz von HCl eine gelbe Lsg., die nach kurzer Zeit farblos wird, während die Piperinkristalle ihre gelbe Färbung behalten. Ein Gemisch von Piperin mit Natriummetavanadat wird durch Wasser gelb gefärbt. Auf Zusatz von HCl geht die gelbe Färbung des Trockenrückstandes in Rotbraun über. — Ein Gemisch von Titansäure mit dem Alkaloid nimmt auf Zusatz von konz. H_2SO_4 bereits in der Kälte eine bräunliche, bezw. schwärzliche und dunkelgrüne Färbung an. — Ein Gemisch von α-Nitroso-β-naphtol und Piperin wird durch HCl mit gelbgrüner Farbe gel.; beim Eintrocknen hinterläßt die Lsg. einen bräunlichen Rückstand. — α-Naphtol und α-Naphtylaminsulfat färben sich in Ggw. von Piperin u. HCl gelbgrün. (Pharm. Centr.-H. **46**. 935—41. 14/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Zur Gerbstoffforschung.* I. Mitteilung. Nach einer ausführlichen, geschichtlichen Übersicht über das gesamte Gebiet der Gerbstoffe bestätigt Vf. zunächst seine früheren Beobachtungen über die Fällbarkeit der *Gerbstoffe des Belladonnaextraktes* durch Ammoniumsulfat, wobei er hervorhebt, daſs letzteres kein sog. Gruppenreagens sei, da Tannin durch Ammoniumsulfat nicht gefällt wird, während SCHIFFsche Digallussäure auch in Ggw. von gröſseren Tanninmengen mit dem genannten Ammoniumsalz einen Nd. gibt. Sodann hat Vf. eine gröſsere Anzahl von *Tanninen* des Handels hinsichtlich ihres Wassergehaltes, ihres Aschengehaltes und ihrer Löslichkeit in W. und Essigester untersucht. Es ergab sich, daſs von den untersuchten 40 Proben keine einzige völlig aschefrei war, daſs ferner der Wassergehalt auſserordentlich schwankte (zwischen 4,38 und 12,91 %), und daſs auch in W. völlig klar l. Pharmakopöetannine groſse Verschiedenheiten in ihrer Löslichkeit in Essigester zeigten. Die Best. des Wassergehaltes wurde durch zweistündiges Erhitzen von 1 g Tannin auf 101° bewirkt. Bei lange andauerndem Erhitzen auf 101° scheint die Löslichkeit des Tannins in Essigester abzunehmen. Ein in W. u. Essigester klar l. Tannin von 0,0805 % Aschen- und 12,24 % Wassergehalt lieferte bei der Elementaranalyse auch nach der Behandlung mit Ä., bezw. nach der Fällung mit NaCl oder Bleiacetat mit den STRECKERschen Werten gut übereinstimmende C- und H-Zahlen, nämlich im Mittel 52,06 % C und 3,57 % H. Dieses sog. reine Tannin war aber kein einheitlicher Körper, denn er lieſs sich nach WALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3167; C. **99**. I. 426) durch Fällen der amylalkoh.-äth. Lsg. mit PAe. in Fraktionen von verschiedenem Drehungsvermögen zerlegen. Ein nach einem zweiten WALDENschen Verf. — Ausschütteln der 25 %ig. wss. Lsg. mit Ä. und Eindunsten der untersten der 3 Schichten im Vakuum über H_2SO_4 — gereinigtes Tannin zeigte bei gleichem $[\alpha]_D$ von ca. $+75°$ (in wss. Lsg.) denselben C- u. H-Gehalt (51,96 % C, 3,57 % H), wie die erste der PAe.-Fraktionen. Man wird ein solches Tannin zweckmäſsig als Ausgangsmaterial für weitere Unterss. wählen.

Weiterhin unterzog Vf. das GLÜCKSMANNsche *Verf. zur Wertbest. der Tannine mittels Formaldehyd* einer eingehenden, kritischen Nachprüfung mit folgendem Ergebnis. Die von GLÜCKSMANN empfohlene Methode liefert bei genauer Einhaltung des Arbeitsganges unter sich leidlich gut übereinstimmende Werte. Die Stärke der HCl und die Zeitdauer der Einw. haben Einfluſs auf die Formaldehydzahl. Bleibt der Wassergehalt des Tannins bei der Best. der Formaldehydzahl unberücksichtigt, so kann diese um den sehr erheblichen Wert von 12 zu niedrig gefunden werden.

Ein Gehalt des Tannins an Pyrogallol u. Phloroglucin beeinflußt die Formaldehydzahl sehr erheblich. Die Formaldehydzahl des Pyrogallols ist eine sehr hohe (118,93); ein Pyrogallol enthaltendes Tannin wird daher eine entsprechend hohe Formaldehydzahl geben müssen. Die von GLÜCKSMANN gemachte Beobachtung u. die demgemäß von ihm aufgestellte Behauptung, Gallussäure reagiere nicht mit Formaldehyd, ist falsch. Gallussäure liefert ebenfalls eine hohe Formaldehydzahl (94,76, 96,91). Die von GLÜCKSMANN dem Formaldehydkondensationsprod. des Tannins beigelegte Formel ist falsch. Das Prod. ist kein einheitlicher Körper; der in A. swl., kristallinische Anteil besitzt die Zus. $C_{18}H_{10}O_9$. Die von GLÜCKSMANN für analytisch leicht möglich gehaltene Trennung des Tannins von dessen Phenolen, bezw. indifferenten Bestandteilen stößt auf sehr große Schwierigkeiten.

Die Schlußfolgerung des Vfs. aus dieser kritischen Nachprüfung lautet wie folgt: Nach allem Vorhergesagten muß die Forderung GLÜCKSMANNS, die Formaldehydzahl 95 für das Tannin als zulässiges Minimum zu formulieren und für die Pharmakopöen in Vorschlag zu bringen, von der exakten Wissenschaft abgelehnt werden, denn Formaldehyd reagiert nicht nur mit dem Tannin unter B. verschiedener Prodd., sondern auch mit seinen Begleitkörpern, wie Pyrogallol und Gallussäure, und liefert deshalb Zahlen, die für die Wertbest. eines Tannins keine Bedeutung besitzen, ja sogar geeignet sind, zu einer günstigen und dabei doch falschen Beurteilung zu führen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 303—47. [9/11.* 1905.] Steglitz-Berlin.) DÜSTERBEHN.

C. Virchow, *Über die Ausfällbarkeit von Gerbstoffen durch Ammoniumsalze.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß *Tannin* durch gewisse Reagenzien und bestimmte Temperatureinw. Veränderungen erleidet, wodurch es durch Ammoniumsalze teilweise fällbar wird. So schüttelte Vf. seiner Zeit Tinte mit Essigester aus u. trocknete den nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Gerbstoffrückstand bei 140°, um ihn zur Wägung zu bringen. Der Rückstand war auch in w. W. nicht klar l.; dieser modifizierte Teil der Galläpfelgerbsäure ließ sich nun durch NH_4Cl ausfällen. Wurde die klar filtrierte Lsg. von neuem mit Essigester ausgeschüttelt und der Rückstand der Essigesterlsg. wiederum bei 140° getrocknet, so war auch von dieser Gerbstoffmenge ein Teil durch NH_4Cl fällbar geworden, ein Vorgang, der sich anscheinend unbegrenzt wiederholen ließ. Reines Tannin verhielt sich ebenso, dagegen veränderte sich *Gallussäure* unter den gleichen Bedingungen nicht. Auch Gerbstoffextrakte aus Sumach, Myrobalanen, Knoppern, Dividivi und Eichenrinde ergaben mit Ammoniumsulfat keine nennenswerten Ndd. Ob der durch Ammoniumsulfat aussalzbare Gerbstoff des Belladonnaextraktes als ein modifizierter Gerbstoff anzusprechen sein wird, müssen weitere Verss. lehren. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 348—52. [8/11. 1905.] Charlottenburg.) DÜSTERB.

Rudolf Vaníček, *Ein Vorschlag zur raschen Gerbstoff- und Aciditätsbestimmung in den Gerbebrühen.* Der ununterbrochene Fabrikbetrieb fordert dringend eine rasche und zuverlässige Gerbstoffbest. Die Brühenmesser geben nur die Gesamtmenge gelöster Substanz. Vf. schlägt folgendes Verf. vor, ohne jedoch irgendwelche Mitteilungen über praktische Erfahrungen zu machen: Nachdem man mit Hilfe eines genauen Aräometers die D. der zu untersuchenden Brühe bestimmt hat, gibt man aus einer graduierten Pipette eine in der Tabelle aufzufindende Menge g der Gelatinelsg. in eine Stöpselflasche, sowie aus einer 10 ccm-Pipette je 10, ev. 20 bis 50 ccm (f_1 u. f_2) der Brühe in die Stöpselflasche u. in eine flache Porzellanschale, worauf man die Fl. ($g + f_1$) gut durchschüttelt. Nun titriert man nach Zusatz von Indikator mit $^1/_{10}$-n. NaOH in umgekehrter Reihenfolge:

Fl. f_2 verbraucht a ccm
„ $g + f_1$ „ b „ der Lauge.

Die Menge b ccm entspricht der Acidität, die Differenz a—b = c ccm der Gerbstoffmenge der Brühe. Die eine Tabelle wäre unter der Annahme aufzustellen, daſs die ganze l. Substanz Gerbstoff wäre, und würde die maximale ccm-Anzahl der Gelatinelsg. angeben, die in die Stöpselflasche zu pipettieren wäre. Man stellt weiter den betreffenden Gerbstoff möglichst rein dar und bestimmt seinen Titer, oder auch man bestimmt die gerbende Substanz in einem Extrakt nach einer der konventionellen Methoden und führt obige zwei Titrationen aus. (Chem.-Ztg. **29**. 1280. 13/12. 1905.) Woy.

E. Bertè, *Über eine neue indirekte Bestimmungsmethode der Aldehyde im Citronenöl.* (Gaz. chim. ital. **35**. II. 437—50. — C. **1905**. II. 931.) Roth-Breslau.

M. Wendriner, *Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Pech und ähnlichen Stoffen.* Vf. trägt seiner Arbeit (Z. f. angew. Ch. **18**. 622; C. **1905**. I. 1614) folgendes nach: Bei dem Einschmelzen der Pechproben behufs Anfertigung der Proberöhrchen tritt mitunter ein mehr oder weniger starkes Schäumen des Pechs ein, welches von einem relativ meist geringen Feuchtigkeitsgehalte herrührt. Zerkleinert man ein solches Pech und trocknet es im Vakuum, bezw. über H_2SO_4, so bleibt dieses Schäumen vollkommen aus, und sein F. differeriert von dem des feuchten Pechs, schon bei sehr geringem Feuchtigkeitsgehalt, um mehrere Grade. Diese Differenzen sind dem Feuchtigkeitsgehalte nicht immer proportional, weil beim Einschmelzen der feuchten Proben die Wasserdämpfe zum Teil entweichen. Solche Peche, welche beim Einschmelzen schäumen oder ein „sandiges“, nicht blankes Aussehen zeigen, muſs man vorher sorgfältig trocknen, insbesondere, wenn es sich um äuſserste Genauigkeit handelt. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1946—47. 8/12. [3/11.] 1905. Zabrze.) Woy.

Rudolf Ditmar, *Einige theoretische Bemerkungen zur Untersuchungsmethode zur Ermittelung des Reinkautschukgehaltes in Kautschukartikeln nach Joseph Torrey.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs die von Torrey (The India Rubber Journal **30**. 417; C. **1905**. II. 1612) angegebene Methode zur kolorimetrischen *Best. von Kautschuk* der wissenschaftlichen Grundlage entbehre. Bei der Einw. von HNO_3 auf Kautschuk findet eine komplizierte Aufspaltung des Kautschukmoleküls statt, bei welcher der eine färbende Körper $C_{10}H_{12}N_2O_6$ nur den kleineren Teil der entstehenden Substanzen ausmacht, während noch Oxalsäure u. ein 2. färbender Körper entsteht. Die Mengen dieser bei der Zers. sich bildenden Verbb. stehen nicht immer im gleichen Zahlenverhältnis zueinander, bald bildet sich mehr Oxalsäure, bald weniger. Die färbenden Körper sind in ihrer quantitativen Ausbeute von den verschiedensten, nicht kontrollierbaren Bedingungen abhängig, unter denen die Rk. verläuft. Die Rk. zwischen HNO_3 und Kautschuk ist viel zu energisch, um für eine Methode zur quantitativen Best. von Kautschuk verwertet werden zu können. Vf., der die Torreyschen Analysenbelege für einen glücklichen Zufall hält, beabsichtigt, den experimentellen Nachweis für die Unzuverlässigkeit der Torreyschen Methode zu erbringen. (Gummi-Ztg. Dresden **20**. 204. 1/12. 1905.) Alexander.

J. Treumann, *Begutachtung von Leinölfirnis.* Vf. gibt einen allgemeinen Überblick, unter welchen Gesichtspunkten die Beurteilung von Leinölfirnis zu erfolgen habe. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 451—57. 15/12. [26/9.*] 1905. Hannover. Vortrag auf der 10. Hauptvers. des Verb. selbst. öff. Chemiker Deutschlands zu Magdeburg.) Woy.

Technische Chemie.

J. Lewkowitsch, *Abdampfen im Vakuum von Lösungen, die feste Körper enthalten.* Vf. bespricht eine Anzahl im Gebrauch befindlicher Vakuumapparate und ihre Anwendungen beim Abdampfen der Lsgg. von Aluminiumsulfat, Ammoniumchlorid, Borax, Calciumchlorid, Ferrocyaniden, Lanolin aus dem Waschwasser der Wollreinigung, Mg-Sulfat, K-Chlorat, Na- und K-Bichromat, Na- und K-Cyanid, Salpeter, Na-Silikat, Weinsäure, wobei er zeigt, wie sich die Art des App. zweckmäfsig nach der Art der Lsg. richtet, und wie notwendig auch auf diesem Gebiete ein Zusammenarbeiten des Chemikers und des Ingenieurs ist. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1149—57. 30/11. [6/11.*] 1905.) LEIMBACH.

H. Burchartz, *Künstliche Steine anderer Art als Ziegelsteine und Kalksandsteine.* Nach ihrer Verwendung sind die Steine zu unterscheiden in: 1. Steine, die als Ersatz für Ziegel und Kalksandsteine dienen, sogen. Zement-, bezw. Schlackensteine; 2. Steine, die natürliche Bausteine ersetzen sollen, wie Kunstsandstein, Kunstgranit, Kunstmarmor etc., bezw. Hochofenschlacke; 3. Steine für besondere Bauzwecke wie sogen. Schwemmsteine, Gipssteine etc., und 4. sonstige künstliche Steine, die aus Fabrikabfällen, Rückständen der Müllverbrennung und anderen Stoffen besonderer Art bestehen. Vf. berichtet über die Unters. derartiger Kunststeine im Amt während der letzten 10 Jahre. Die Prüfung erstreckte sich, wie bei anderen Baustoffen, im allgemeinen auf: a) Form u. Abmessungen; b) Bruchflächenbeschaffenheit; c) Raumgew., spez. Gew., Dichtigkeits- und Undichtigkeitsgrad; d) Wasseraufnahme, -abgabe und -durchlässigkeit; e) Frost-, Feuer- und Säurebeständigkeit; f) Druckfestigkeit; g) Verhalten gegen die Einw. schwacher SS. u. Laugen; h) Abschleifbarkeit, Verf. BAUSCHINGER, und i) Verhalten über dem Sandstrahlgebläse. Die Prüfung geschah in der früher angegebenen Weise (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **14**. 63; **16**. 243; **17**. 121; **21**. 216), nur bei der Best. der Druckfestigkeit waren einzelne Abweichungen erforderlich. Die erhaltenen Ergebnisse der untersuchten Steine (191 Proben) sind in Tabellen niedergelegt, bezüglich deren auf das Original verwiesen sei. (Mitt. k. Materialprüfungsamt Groſs-Lichterfelde West **23**. 97—151. Abt. 2. [Baumaterialprüfung.].) ROTH-Breslau.

A. Martens, *Schub- und Scherfestigkeit des Betons.* Veranlafst durch einen gleichbetitelten Aufsatz von MÖRSCH (Schweiz. Bauzeitung **44**. Nr. 26 u. 27) betont Vf., dafs er eigene Mitteilungen von BAUSCHINGER, die zur wissenschaftlichen Stütze der sogen. BAUSCHINGERschen Zahlen dienen könnten, nirgends wo in der Literatur habe auffinden können. Die Haftfestigkeit wird nach den bisherigen Unterss. durch die Scherfestigkeit begrenzt. Im übrigen verweist Vf. noch auf Berichte in der Tonind.-Ztg. **1905**. 833 u. 988 bezüglich der Haftfestigkeit (auch Klemmfestigkeit genannt) des Eisens im Beton. (Mitt. k. Materialprüfungsamt zu Groſs-Lichterfelde West **23**. 49—55. 1905.) ROTH-Breslau.

M. Gary, *Veränderungen an Beton im Seewasser.* Bei Verss. auf der Insel Sylt über die Haltbarkeit verschiedener Betonmischungen im Seewasser wurden mehrfach blumenartige Ausblühungen an den Betonkörpern beobachtet, ohne daſs bisher die Ursachen für das Auftreten dieser eigentümlichen Formen genügend aufgeklärt werden konnten. Die in ihrer chemischen Zus. verschiedenen Gebilde, von denen Vf. mehrere Photographien gibt, haben alle den hohen %-Gehalt an Magnesia gemeinsam, sind also aus der Umsetzung von $MgSO_4$ des Meerwassers mit dem Kalk der Betonwürfel zu erklären. Dieser Ersatz des Ca durch Mg findet natür-

lich in verschiedenem Grade statt, wodurch die Unterschiede in der chemischen Zus. der Ausscheidungsprodd. ihre Erklärung finden. Vf. beschreibt noch ähnliche Ausscheidungen und Ausblühungen, wie sie auch an anderen Orten beobachtet worden, und die dadurch bedingten Zerstörungen. Die etwaige Ansiedlung von Seepocken und Miesmuscheln auf den Blöcken begünstigt durchaus nicht den Zerfall derselben; diese Tiergattungen bilden sogar eher einen schützenden als einen schädigenden Überzug. Das Gehäuse von *Seepocken* (Balanus balanoides), einem Buhnenkopf in Westerland entnommen, ergab, bei schwacher Rotglut versucht, 5,16 SiO_2 + Unl. (hauptsächlich Sand), 1,09 Al_2O_3 + etwas Fe_2O_3, 89,57 CaO, 1,18 MgO, 1,6 Alkalien, 1,4 SO_3 und Spuren von Chlor. (Mitt. k. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West **23**. 66—71. 1905. Abt. 2. [Baumaterialprüfung.].)

ROTH-Breslau.

Thomas Turner, *Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schlacken.* Das Ergebnis der Schlackenuntersuchung läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Schlacken heterogene Gemische sind, welche zwar bei hoher Temperatur schm., aber keinen bestimmten F. haben. Sie enthalten gewöhnlich 3 Bestandteile: 1. ein verhältnismäßig träges Lösungsmittel, gebildet aus einen oder mehreren schmelzbaren Silikaten, 2. einen aktiven Körper, der gelöst ist und meist aus einem Metalloxyd oder einer Mischung von Oxyden besteht; 3. das Reaktionsprod. einiger charakteristischer Verunreinigungen, deren Mengenverhältnis im Metall dessen Qualität bestimmt. Bei hohen Temperaturen hat man also ein System von 4 Phasen, auf das trotz großer Schwierigkeiten die Phasenregel Anwendung finden kann. Von den Einzelheiten der Arbeit sei nur die mittlere Zus. der Hochofenschlacken angegeben: 29,81% SiO_2, 19,94% Al_2O_3, 40,31% CaO, 2,95% MgO, 6,92% CaS. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1142—49. 30/11. [26/10.*] 1905. Birmingham. Univ.)

LEIMBACH.

Boudouard, *Untersuchungen über die Schmelzbarkeit von Hochofenschlacken.* Eine der wichtigsten Eigenschaften der Schlacken ist vom Gesichtspunkte des praktischen Hüttenmannes aus ihre Schmelzbarkeit. Die Schmelztemperatur muß in der Nähe der Schmelztemperatur des zugehörigen Metalls liegen u. wird durch jeden Wechsel in der Zus. beeinflußt. Die Temperatur der B. einer Schlacke liegt höher als ihre Schmelztemperatur. Nach Unterss. des Vf. können die Erweichungstemperaturen von Schlacken praktisch als deren Bildungstemperaturen betrachtet werden. Die etwaigen Differenzen dieser Temperaturen liegen innerhalb der bei diesen hohen Temperaturen möglichen Versuchsfehler. In Hochöfen, in welchen die Schlackenbildner nicht innig gemischt u. in mehr oder weniger großen Stücken angewendet werden, liegt die Schlackenbildungstemperatur dagegen zweifellos höher als die Schmelztemperatur. Für eine gegebene Schlacke kann daher die Schmelztemperatur betrachtet werden als die niedrigste Bildungstemperatur derselben. Aus den Maxima der Schmelzkurven beweist Vf. weiter die Existenz folgender Verbb.: SiO_2, CaO; SiO_2, 2 CaO; SiO_2, 3 CaO; Al_2O_3, CaO; Al_2O_3, 2 CaO u. Al_2O_3 3 CaO. Durch Eintragen zahlreicher Kurven in ein Dreiecksdiagramm veranschaulicht Vf. die bisherigen Kenntnisse über die Schmelzbarkeit der Tonerde-Kalk-Silikate. Dasselbe ermöglicht dem Hüttenmann ohne Schwierigkeit, die Schmelztemperatur eines gegebenen Tonerde-Kalk-Silikates zu bestimmen. (Stahl u. Eisen **25**. 1351—56. 1/12. 1905.)

ROTH-Breslau.

C. Henning, *Die Chemie im Gießereibetriebe.* Vf. hat englische Spezialmarken, sogen. *Cylinderroheisen*, wie sie zur Darst. von Gußeisen mit hoher Zugfestigkeit dienen, näher untersucht u. gefunden, daß dieselben sämtlich trotz ihrer sonstigen Verschiedenheit stets einen ungewöhnlich niedrigen Gesamtkohlenstoffgehalt u. einen relativ hohen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff aufweisen. Diese Roheisenmarken werden in England wohl entweder mit kaltem Wind oder aber in Hochöfen von

kleinen Abmessungen mit mäfsig erwärmtem Wind u. vielleicht unter Verwendung von Anthrazit erblasen. Durch Zusatz von Stahl zu deutschen Roheisensorten hat Vf. Gufsstücke von hoher Zugfestigkeit u. feinem Korn herstellen können, die bei ziemlich gleichbleibendem Si-Gehalt (1—1,39%) nur 3,25—3,57% Gesamtkohlenstoff enthielten, von denen 22,1—29,1% gebunden waren. Die allerdings vom Vf. nicht bestimmten Biegefestigkeiten dürften nicht sehr hoch ausgefallen sein, da dem der hohe Gehalt an S (0,102—0,165) u. an P (0,71—0,97%) entgegenwirken. Um hohe Zugfestigkeiten bei sehr blanker Oberfläche zu erzielen, ist nach Vf. ein gewisser S-Gehalt bis zu 0,14% sehr günstig. Vf. schliefst sich den auch von anderer Seite erhobenen Forderungen an, dafs die Hochofenwerke den Giefsereien ein Eisen in der von diesen gewünschten Zus. und in genügender Gleichmäfsigkeit liefern möchten. (Stahl u. Eisen **25**. 1253—58. 1/11. u. 1313—18. 15/11. 1905. Mannheim.)

ROTH-Breslau.

Hans Mennicke, *Elektrische Zinngewinnung und Zinnraffination mit Flufs- u. Kieselflufssäure.* Vf. hat das von GARDNER erfundene elektrolytische Verf. zur Raffination u. Abscheidung von Blei (vergl. DRP. a. Kl. 40c. B. 31374 und BETTS Amer. Inst. of Mining Eng. **1903**) auf Zinn zu übertragen gesucht, dabei aber im allgemeinen keine befriedigenden Resultate erhalten. Nach den Verss. des Vf., bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, hat sich in diesem Falle die Darst. des Elektrolyten weit schwieriger gestellt als bei der Raffination von Werkblei. Auch ist die Regeneration u. Aufarbeitung des abgenutzten Elektrolyten weit kostspieliger; ferner ist die Entfernung der Flufssäure durchaus erforderlich. Die Stromausbeute ist weit niedriger als bei dem entsprechenden Bleiverf. Allerdings läfst sich unter gewissen Umständen dichtes, festsitzendes u. glänzendes Raffinadezinn erhalten, doch ist die Raffination von Rohzinn wirtschaftlich nur bei Ggw. geringer Mengen von Blei möglich. Ein bedeutender Vorteil des Verf. wäre, dafs mit ihm eine Trennung des Sn von *Cu, Bi* u. *Sb* erzielt wird. Aus Zinn-Bleilegierungen können wohl kleinere Mengen derselben, frei von Fremdmetallen, gewonnen werden, aber selbst eine Kombination chemischer-elektrochemischer Prozesse gestattet nicht im Grofsen eine rentable Gewinnung von Reinzinn aus Zinn-Bleilegierungen. (Elektrochem. Ztschr. **12**. 112—14. Sept. 136—40. Okt. 161—64. Nov. u. 180—86. Dez. 1905.)

ROTH-Breslau.

Holde, *Über Kompressoröle und Explosionen in Luftkompressorcylindern.* Unter „Kompressorölen" versteht man in der Technik Schmieröle, mit denen die Cylinder von Gaskompressionsmaschinen, insbesondere von Ammoniak- u. Luftkompressionsmaschinen, geschmiert werden. Vf. schildert die verschiedenen Anforderungen, die an diese Öle je nach den besonderen Zwecken, denen sie dienen sollen, gestellt werden. Neuerdings wird zur Vermeidung von Explosionen (vgl. Vf., Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **22**. 174; C. **1905**. I. 1283) ein Cylinderöl vom Flammpunkt PENSKY 303° als Kompressoröl benutzt. — Zur Best. von *freiem Sauerstoff* in Luftkompressorölen, dessen völlige Abwesenheit sogar von einzelnen Bergbehörden zwecks Vermeidung von Explosionen gefordert wird, obgleich diese Bedingung wegen der in den Ölen immer gel. kleinen Luftmengen kaum streng zu erfüllen ist, leitet Vf. über das in einem Kolben befindliche Öl (200—300 g) aus dem KIPPschen App. so lange CO_2 unter Vorlage eines mit KOH gefüllten SCHIFFschen Absorptionsgefäfses, bis die CO_2-Blasen völlig von der Lauge absorbiert werden. Hierauf wird das Einleitungsrohr in das Öl und zwar möglichst tief in den Kolben hineingetaucht und nunmehr so lange unter Erhitzen des Öles bis auf 100—120° weiter CO_2 bei geschlossenem Hahn des SCHIFFschen Absorptionsrohres durchgeleitet, bis das sich in diesem ansammelnde Luftvolumen sich nicht mehr vermehrt. Die so aufgefangene Luftmenge wird in die HEMPELsche Gasbürette übergesaugt und nach Überführung

in eine mit Pyrogallussäure gefüllte Absorptionspipette der Sauerstoffgehalt in bekannter Weise bestimmt. Die untersuchten Öle (5) enthielten nur geringe Mengen von freiem O (im Mittel 0,74—1,36 ccm O bei 0° und 760 mm Druck). Die nicht von Pyrogallussäure absorbierten Gasmengen enthielten meist etwas mehr N als dem Verhältnis 4:1 von N:O in der Luft entspricht. Die Öle haben danach ein gröfseres Lösungsvermögen für N als für O. (Mitt. k. Materialprüfungsamt zu Grofs-Lichterfelde West **23**. 55—58. Abt. 6. [Ölprüfung].) ROTH-Breslau.

Jenckel, *Über Spinnöl.* Die als *Spinnöl* verwandten Fette sind meist *Baumöl* (Jodzahl 90—95) und *Olein* (*Ölsäure*) (Jodzahl 70—85) der Stearinfabriken. Vf. berichtet über Betriebsschwierigkeiten, die durch Veränderung des Spinnöls im Gewebe „sogen. Verharzung" hervorgerufen werden können. Als Ersatz des Oleïns empfiehlt Vf. die Palmkernölfettsäure wegen ihrer geringen Verharzungsfähigkeit. Auch *Blacköl*, das aus den Abwässern der Walkerei gewonnen wird und sich aus Seifenfett und Spinnöl zusammensetzt, eignet sich für diese Zwecke. Blankes Blacköl hatte die Jodzahl 61—68, in PAe. gel., filtriert und vom PAe. befreit, die Jodzahl 66—73; der Aschengehalt schwankte zwischen 0,15—0,35%, und zwar bestand die Asche hauptsächlich aus Eisenoxyd. Vor allem ist darauf zu achten, dafs das neben Blacköl zur Verwendung gebrachte Spinnöl vollständig frei von Unverseifbarem ist oder nur wenige % davon enthält. Bei der Benutzung sogenannter wasserlöslicher Spinnöle traten bei wärmerer Temperatur Schwierigkeiten ein, da der in diesen Ölen enthaltene A. verdampfte, und dadurch die B. haltbarer Emulsionen erschwert wurde. (Färberzeitung **16**. 353—55. 1/12. 1905.) ROTH-Breslau.

A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Über die Veränderlichkeit der Diaminophenolentwickler und ihre Konservierung.* (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **3**. 371—75. Dezbr. [10/3.] 1905. — C. **1905**. II. 86.) BLOCH.

A. Voigt, *Die Stabilität des Zelluloids.* Vf. will die häufigen Brände und Zerss. von Zelluloid auf Verwendung nicht genügend entsäuerter Zelluloidkollodiumwolle zurückführen. Die Zelluloidkollodiumwolle mufs zum mindesten ebenso intensiv entsäuert und stabilisiert werden wie Schiefsbaumwolle, da sie bei ihrer Weiterverarbeitung viel härtere Prozeduren durchzumachen hat als die letztere. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1800. 10/11. 1905.) WOY.

K. Voigt, *Die Stabilität des Zelluloids.* Die Ansicht von A. VOIGT (s. vorst. Ref.), die gelegentliche Neigung des Zelluloids zur Entzündung müsse auf mangelhafte Entsäuerung der verwendeten Nitrozellulose zurückgeführt werden, widerspricht dem bereits gesammelten Tatsachenmaterial. Durch Vfs. Verss. (Chem.-Ztg. **29**. 188) ist erwiesen, dafs mangelhaft entsäuerte Prodd. keine gröfsere Neigung zur Entzündung besitzen. Mehrere Trockenhausbrände dürften durch elektrische Funken verursacht sein, wie es bei den früher so rätselhaften Selbstentzündungen von Bzn. und CS_2 der Fall gewesen ist. Die von A. VOIGT vorgeschlagene ausgiebige sichere Entsäuerung nach der Methode der Schiefswollfabriken ist bei Zelluloidwaren undurchführbar und überflüssig. (Z. f. angew. Ch. **18**. 2002—3. 22/12. [23/11.] 1905.) WOY.

J. Bronn, *Zur Feuergefährlichkeit der Zelluloidwaren (nach Versuchen von* **Fr. Gervais**). GERVAIS hat im Laboratorium des Finanzministeriums in St. Petersburg das Verhalten von Zelluloidwaren gegen Wärme sehr eingehend experimentell studiert. Das Verhalten der Zelluloidwaren ist verschieden, je nachdem die Temperatur unter oder über 90° beträgt. Unter 90° weist das Zelloluid keine anderen

wesentlichen chemischen Veränderungen auf, als nur die Entw. von geringen Mengen von Kampferdämpfen; schon bei 65° beginnen Zelloloidwaren plastisch zu werden; bei dauernder Einw. einer solchen Wärmequelle erweichen einzelne Stücke, kleben zusammen und verlieren dabei ihre Plastizität. Über 90° (Wasserbad) trat rasch, jedoch durchaus nicht explosionsartig, Selbstzersetzung ein, welche von einer Selbsterwärmung begleitet wurde. Das Thermometer, welches in der Zelluloidm. steckte, stieg allmählich um einige Grade über die Temperatur der Wärmequelle, und es entwichen rotbraune Stickoxyde. Einige Sekunden später fand eine stürmische Entw. eines Gasgemenges aus Kampferdampf u. Stickoxyden statt, das Thermometer stieg auf 170—190°, und es blieb ein koksartiger Rückstand zurück, der die Umrisse der ursprünglichen Gegenstände aufwies. Die Schnelligkeit des Zerfalls ist von der Temperaturhöhe der Wärmequelle abhängig; so fand die erwähnte stürmische Gasentw. erst nach 85—110 Minuten statt, wenn das Zelluloid der Temperatur von 90°, und schon nach 25—40 Minuten, wenn es einer Wärmequelle von 100° ausgesetzt wurde. Diese Selbstzersetzung ist mit einer starken Wärmeentw. verbunden, ohne daſs jedoch eine Selbstentzündung stattfindet. Die Wärmeentw. genügt jedoch, um das Verpackungspapier ins Glimmen zu bringen, und dann kann der geringste Luftzug den Feuerausbruch bewirken. Zelluloidwaren entzünden sich nur dann, wenn sie mit anderen brennenden Körpern in Berührung kommen; aber auch in diesem Falle nur dann, wenn der brennende Körper viel Wärme entwickelt. Schwache Wärmequellen, z. B. glimmender Holzspan, rotglühender Metalldraht oder glühend gemachter Glasstab, entzünden Zelluloidwaren nicht. (Z. f. angew. Ch. 18. 1976—77. 15/12. [14/11.] 1905.) Woy.

Ernst Burschell, *Über Teerverwendung im Straſsenbau und die Dörritsteine.* (Vortrag vor dem Mittelrheinischen Verein von Gas- und Wasserfachmännern zu Mainz.) Die Teerung der Straſsen macht letztere haltbarer, besonders wenn ihr eine Ölung mit dünnfl., leichtem Teeröl vorausgeht. — Teer verbindet sich mit geeignetem Füllmaterial; ein guter *Kunststein* ist z. B. der *Dörrit* (des Dörritwerks Germersheim i/Pfalz), bestehend aus 83—80% gebrochenem Rheinkies und 17—20% Teer (aus über 160° übergehenden Anteilen), dessen Herst. beschrieben wird. Das Material ist sehr hart, dabei zäh und elastisch, wasserundurchlässig, sehr widerstandsfähig gegen Laugen und SS. und eignet sich infolgedessen u. a. gut zu fugenlosen Belägen in Akkumulatorenräumen. (J. f. Gasbel. 48. 1033—35. 25/11. 1905. Landau i/Pfalz.) Bloch.

Richard Hübling, *Beitrag zur Kenntnis des Nürnberglichtes.* Nürnberglicht ist ein Licht, das von einem Glühkörper ausstrahlt, der in einem Gemisch von Leuchtgas und Sauerstoff nach Patent Nürnberg zum intensiven Leuchten gebracht wird. Nach dem Vf. ist die mit diesem Licht erzielte Kerzenstärke sehr veränderlich, besonders mit dem wechselnden Gas-(Leuchtgas- und Sauerstoff-)druck. Das Mischungsverhältnis von Gas und Sauerstoff ist 1,1 : 1; die Lampe erfordert weniger an Gemisch, als der Auerbrenner an Leuchtgas verbraucht, arbeitet zurzeit aber noch nicht wirtschaftlich. (J. f. Gasbel. 48. 1017—20. 18/11. [Aug.] 1905. Bielefeld.) Bloch.

L. Manstetten, *Das Abölen des Narbens beim Trocknen von Leder.* In der Praxis pflegt man lohgare Häute und Felle vor dem Trocknen auf der Narbenseite mit Leinöl oder Helltran leicht abzuölen, wodurch die Narben heller und milder werden. Wenn nämlich die Haut noch sehr mit Fl. gefüllt ist, so rückt bei mit Alaun und Salz gegerbten Ledern die Innenflüssigkeit als solche nach auſsen und mit ihr die in derselben gel. Stoffe, so daſs derartige Leder bei einem zu schnellen Trocknen

auf der glatten Narbenseite Salz- und Alaunablagerungen zeigen. Ähnliche Verhältnisse treten auch beim lohgaren Leder ein, das dadurch mifsfarbig und brüchig werden kann. Durch das Abölen auf der Narbenseite vor dem Trocknen wird bewirkt, dafs die Trocknung mehr von der Aasseite geschieht, und die Narbe als der empfindlichere und auch wertvollere Teil gegen derartige Gerbstoffansammlungen an der Oberfläche geschützt ist. (Collegium **1905**. 389—90. 9/12. 1905. Lehrgerberei der deutschen Gerberschule.) ROTH-Breslau.

H. A. Miers, *Über die Verwendung von Glimmer (Fuchsit) in der Ornamentik bei den Alten.* Das nackte rechte Bein einer kleinen römischen Statuette (Sammlung zu Oxford) besteht aus smaragdartig aussehendem Fuchsit, D. 2,84. Vielleicht ist das Material identisch mit einer der 12 von Plinius beschriebenen Smaragdvarietäten. (Min. Magas. London **13**. 322—24; Z. f. Kristall. **41**. 419. 8/12. 1905. Oxford. Ref. GOSSNER.) ETZOLD.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 165311 vom 20/3. 1904. [16/11. 1905].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Dialkylmalonyl-p-phenetidin.* Es wurde gefunden, dafs durch Einw. von Dialkylmalonylchlorid auf Phenetidin dialkylierte Malonylphenetidine entstehen. Man läfst zu diesem Zweck zu (2 Mol.) p-Phenetidin, welches z. B. in Bzl. gelöst sein kann, unter Kühlung (1 Mol.) Dialkylmalonylchlorid zutropfen. Nach kurzem Erhitzen wird der aus salzsaurem Phenetidin u. Dialkylmalonylphenetidin bestehende Nd. abgesaugt, mit warmem W. unter Zusatz von etwas Salzsäure behandelt und das zurückbleibende Dialkylphenetidin durch Umkristallisieren gereinigt. — *Diäthylmalonylphenetidin*, $C_2H_5C(CO \cdot NH \cdot C_6H_4OC_2H_5)_2$, bildet feine weifse Nadeln (aus A.), F. 186°, in h. W. swl., in h. A. und Bzl. ll. — *Dipropylmalonyl-p-phenetidin* kristallisiert in weifsen Nadeln, F. 143°, ist in h. W. swl., in h. A. ll. Die Verbb. besitzen nicht nur antipyretische, sondern auch schlafmachende Wrkg. und sollen deshalb in der Medizin Verwendung finden.

Kl. 12e. Nr. 165726 vom 12/8. 1904. [15/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164366 vom 19/4. 1904; vergl. C. **1905**. II. 1748.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Hydraten ungesättigter organischer Verbindungen.* Das Verf. des Hauptpatents ist allgemeinerer Anwendung fähig, denn man kann Hydrate ungesättigter organischer Verbb. gewinnen, indem man an Stelle von Pseudojonon und dessen Homologen andere ungesättigte organische Verbb. nach ihrer Anflösung zu Schwefligsäureverbb. in W. nacheinander mit sauren und alkal. Mitteln behandelt. Das Verf. ist anwendbar, wenn die Ausgangsmaterialien mit Hilfe ihrer Schwefligsäureverbb. in Ggw. saurer Mittel in W. in Lsg. gehalten werden können u. noch wenigstens eine Kohlenstoffdoppelbindung in den Schwefligsäurederivaten vorhanden bleibt, um das W. anzulagern. Es entstehen dabei zunächst Hydrate der Schwefligsäureverbb., die alsdann durch alkal. Mittel in Sulfite und Hydrate ungesättigter Kohlenstoffverbb. gespalten werden. Beispielsweise erhält man Citronellidenacetonhydrat wie folgt: 1 Tl. Citronellidenaceton wird mit etwa 2 Tln. Natriumbisulfitlauge unter Zusatz

von 0,5—1 Tl. W. durch Kochen in Lsg. gebracht. Alsdann versetzt man mit 0,5—0,7 Tln. konz. Schwefelsäure (oder der äquivalenten Menge Salzsäure, Kaliumbisulfat, Trichloressigsäure etc.), die man zuvor mit W. verdünnt hat, um ein Erwärmen zu vermeiden, u. läßt mehrere Tage stehen. Die gebildete Schwefligsäureverbb. des Citronellidenacetonhydrates wird durch etwa 1 Tl. Natronhydrat (oder der äquivalenten Menge eines anderen Alkalis) zerlegt. Das sich abscheidende Hydrat wird abgehoben u. im Vakuum fraktioniert. Das *Citronellidenacetonhydrat* siedet bei 12 mm, um 175°. — *Carvonhydrat* (aus Carvon) schm. bei 43° und siedet bei 12 mm um 153—154°; sein Semicarbazon schm. bei 177°, sein Oxim bei 113°. — *Citrylidenmalonesterhydrat* (aus Citrylidenmalonester, Kp_{12}. 185—195°, D^{20}. 0,995) hat den Kp_{12}. 215—225° und D^{20}. 1,022.

Kl. 12p. Nr. 165561 vom 13/11. 1903. [18/11. 1905].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine)*. Das Verf. beruht auf der Kondensation von Harnstoff mit Cyanessigester mit Hilfe von Alkaliamid:

$$CO(NH_2)_2 + CN \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 = C_2H_5OH + CO\langle\begin{matrix}NH \cdot CO\\NH \cdot C(NH)\end{matrix}\rangle CH_2.$$

Anstatt Harnstoff kann man auch seine Derivate, die durch Ersatz von Amidwasserstoff durch Methyl, Äthyl, Phenyl, Benzyl etc. entstehen, anwenden, soweit sie in jeder Amidgruppe noch ein vertretbares Wasserstoffatom enthalten. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *4-Amino-2,6-dioxypyrimidin*, von *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin* u. von *3-Methyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin*.

Kl. 12p. Nr. 165562 vom 15/11. 1903. [18/11. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165561 vom 13/11. 1903; vgl. vorstehend.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung cyklischer Harnstoffe (Pyrimidine)*. Zur Kondensation werden an Stelle der gemäfs dem Hauptpatent (siehe vorstehend) zu verwendenden Alkaliamide nunmehr die freien Alkalimetalle oder deren Alkoholate benutzt. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *4-Amino-2,6-dioxypyrimidin*, dessen bekannte Methylderivate, sowie für das *Monoäthyl-2,6-dioxy-4-aminopyrimidin*, feine Nädelchen (aus h. W.), F. unscharf bei 278—280°.

Kl. 12p. Nr. 165649 vom 24/11. 1904. [18/11. 1905].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, dafs man die Dialkylthiobarbitursäuren, deren Umwandlung in die Dialkylbarbitursäuren durch Oxydationsmittel schon bekannt ist (vgl. amer. Patentschrift 751724) auch durch Erhitzen mit Mineralsäuren in Dialkylbarbitursäuren überführen kann. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure* aus der *Diäthylthiobarbitursäure* durch Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure oder mit wss. Schwefelsäure. In analoger Weise werden andere Dialkylbarbitursäuren aus den entsprechenden Dialkylthiobarbitursäuren gewonnen, und an Stelle der in den Beispielen genannten können andere starke S., wie z. B. Jodwasserstoffsäure, schweflige S., Phosphorsäure, Salzsäure, verwendet werden. Die Umsetzung der Thiobarbitursäuren beim Kochen mit Mineralsäuren wird beschleunigt, wenn man A. zusetzt.

Schlufs der Redaktion: den 8. Januar 1906.

Klasse:

deln von kupferhaltigem Glas mit reduzierenden Gasen. Schott & Gen, Jena. 27/5. 1905.

39b. W. 22100. **Zelluloid**, Verfahren zur Herstellung von unentflammbarem —. G. Edward Woodward, Boston. 6/4. 1904.

451. K. 30343. **Pflanzen u. Pflanzenteile**, Verfahren zur Vorbereitung natürlicher getrockneter — für den Bleich- und Färbe-Prozess. Kolbe & Pellmann, Gisperaleben a. Gera. 16/9. 1905.

Klasse:

80b. J. 8675. **Kunststeine**, Verfahren zur Herstellung von — aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln. Internationales Patent- u. Maschinengeschäft, Richard Lüders, Görlitz. 22/9. 1905.

85b. D. 18099. **Öltelichen**, Verfahren zur Ausscheidung der im Kondenswasser und ähnlichen Wässern enthaltenen emulgierten —. Davis-Perrett, Limited, London. 9/12. 1902.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin S. W. 12, Koch-Strasse 8

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15849) zu richten.

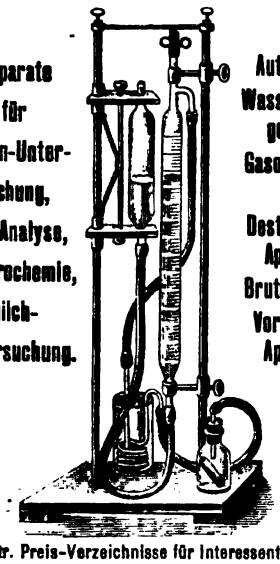
Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! vorm. J. F. Lehme & Co., Export!

BERLIN NW., Karlstr. 20a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.

Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.



Autoklaven. Wasserstrahlgebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.

☞ *Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.*

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.

Preis 8 M.

Die Resultate dieser Arbeiten, wie sie in der Vereins-Zeitschrift veröffentlicht wurden, sind hier in systematischer Folge unter Mitwirkung des Herrn Dr. Zscheye zusammengestellt, als Festschrift zur Eröffnungsfeier des neuen Instituts für Zucker-Industrie zu Berlin.

Berlin NW. 6. **R. Friedländer & Sohn.**

Verlag von **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin.**

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11.

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
— dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—

Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—

Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—

Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 86.—

Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Expl. Selten. ℳ 60.—

Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin,** NW., Karlstr. 11.

Verlangen Sie Preisliste No. 67.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. Casimir Wurster.

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Von hoher Wichtigkeit für jeden bei der Papierfabrikation Interessierten.

Ing.-Chemiker u. Drogist,

gut eingef., sucht f. Alpenländer u. Süd-Oesterr. **Vertretung für Chem. Grossindustrie aller Düngergattung., Nähr- u. Arzneimittel u. Parfümartikel.**

Gefl. Anträge sub **„W. F. 8629"** befördert **Rudolf Mosse, Wien I.**, Seilerstätte 2.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

20, Eastcheap. R. W. Greeff & Co. London E.C.

Chemische Produkte

für technische, pharmazeutische und photographische Zwecke.

Verwertung von Patenten und neuen Verfahren

für Grossbritannien und Kolonien und U. S. of America.

Import. Vertretung. Konsignation. **Export.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 5. 1906. Bd. 1.
S. 301—424. 31. Januar.

Chemisches Central-Blatt.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
FEB 15 1906
CAMBRIDGE, MASS.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Hofrat Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Walter (B.), Kitt für physikal. App. 301.
Bronn (J.), Elektr. Verdampfungsapp. 301.
Clerici (E.), App. z. mech. Trenn. v. Mineral. 301.
Thiele (J.), Automat. Dampfentwickler mit Überhitzer 302.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kohnstamm (Ph.), Zustandsgleichung 303.
Barus (C.), Beziehung zwischen Ionen und Kernen in staubfreier Luft 303.
Forch (C.), Oberflächenspannung v. anorgan. Salzlegg. 303.
Schenck (R.), Natur d. kristallin. Fll. u. d. fl. Kristalle 303.
Lehmann (O.), Demonstration fl. Kristalle 304.
Bose (E.), Künstl. Herst. v. Blitzröhren 304.
Gross (Th.), Einw. v. Wechselströmen auf Elektroden 304.
Swinton (A. A. C.), Übergang v. Ionen im elektr. Bogen 305.
Denison (R. B.) u. Steele (B. D.), Genaue Messung von Ionengeschwindigkeiten 305.
Moreau (G.), Ionenbeweglichkeit der Salzdämpfe 306.
Maurain (Ch.), Kathod. Zerstäubungen 306.
Warburg (E.), Chem. Wrkg. d. stillen Entladung 306.
Violle (J.), Lichtnormale 306.
Schaum (K.) u. Soddy, Definition d. Radioaktivität 306.
Lehmann (O.), Näherungsweise Best. der Doppelbrechung fester u. fl. Kristalle 307. — Drehung der Polarisationsebene u. der Absorptionsrichtung bei fl. Kristallen 307.
Patterson (T. S.), Vermeintl. Bezieh. zwisch. Mol.-Größe u. Drehungsvermögen in Lag. 307.
Totale Sonnenfinsternis 308.
Hemsalech (G. A.), Spektren d. verschied. Phasen des oscillierenden Funkens 309.
Rubens (H.), Emissionsspektrum des Auerbrenners 309.
Allner (W.), Bunsenflamme 309.
Hutton (R. S.) u. Beard (J. B.), Wärmeisolation 311.
Häuser (F.), Expl. Leuchtgas-Luftgemische 311
Noble (A.), Unters. v. Explosionen 311.
Petavel (J. E.), Explos.-Druck: Verss. m. fest. u. gasförmigen Explosivstoffen 312.
Wörmann (A.), Neutralisationswärme starker SS. u. Basen 312.
Flawitzki (F.), Gesetzmäßigkeiten d. Wechsel-

wrkg. fester Stoffe in kryohydratischen Gemischen u. eutektischen Legierungen 313.
Weber (C. L.), Beziehung d. F. zur Wärmeausdehnung der Metalle 313.
Ford (J. S.) u. Guthrie (J. M.), Einfluß gewisser amphoterer Elektrolyte auf amylolytische Einw. 314.
Knight (N.), Ätzen mit Flußsäure 314.

Anorganische Chemie.

Holborn (L.) u. Henning (F.), Spez. Wärme des überhitzten Wasserdampfes 314.
Levi (M. G.) u. Voghera (M.), Elektrolyt. B. der Hyposulfite 315.
Whetham (W. C. D.), Elektr. Leitvermögen v. verd. Schwefelsäurelsgg. 315.
Price (Th. Sl.), Caros Sulfomonopersäure 316.
Weidert (F.), Einfluß der Belichtung auf die thermoelektr. Kraft des Selens 316.
Oechsner de Coninck u. Chauvenet, Einw. von Glucose auf selenige Säure 317.
Treadwell (F. P.) u. Christie (W. A. K.), Neubest. der D. des Chlorgases 317.
Jaubert (G. F.), Einw. v. Acetylen auf Jodsäureanhydrid 317.
Gautier (A.), Best. des Kohlenoxyds in der Luft durch Jodsäureanhydrid 317.
Lebeau (P.), Bromfluorid, BrF_5 317.
Scott (A.), At.-Gew. des Stickstoffs 318.
Franeke (E.), Einw. v. salpetriger S. auf Hydrazin 318.
Hugot (C.), Einw. v. Ammoniakgas auf Phosphortribromid u. Phosphortrijodid 318.
Tammann (G.), Haften von heißem Holzkohlepulver an kalten Körpern 319.
Ouvrard (L.), Calciumbromborate 319.
Joannis (A.), Na- u. K-Ammonium 319.
Tiesenholt (W.), Zus. des Chlorkalks 320.
Guntz, Darstellungsweise v. Barium 320.
Vigouroux (E.), Silicoaluminiumverbb. 321.
Levi-Malvano (M.), Hydrate d. Be SO_4 321.
Wyroubow (G.) u. Verneuil (A.), Chemie der seltenen Erden 321.
Wolff (E.), Lanthanspektrum 324.
Matignon (C.), Samariumsulfate 325.
Urbain (G.), Victorium u. die ultraviolette Phosphoreszenz des Gadoliniums 325.
Baubigny (H.), Salzbildend. Oxyd d. Ni 325.
Debierne (A.), Aktinium 326.
Doeltz (F. O.), Verhalten eines Gemenges v. Bleisulfid u. Calciumsulfat beim Erhitzen 326.
Petrowa (M.), Oberflächenspannung d. festen Quecksilbers 326.
Dubois (A.), Zwei Lithiumjodmerkurate 326.
Watson (E. R.), Silberdioxyd u. Silberperoxynitrat 327.
Rây (P. Ch.) und Gañguli (A. Ch.), Zwei Formen des Silbernitrits 327.
Divers (E.), Beim Erhitzen v. Silbernitrit entstehende Prodd. 328.
Moissan (H.), Dest. v. Gold, v. Gold-Kupfer u. Gold-Zinnlegierungen u. eine neue Darst. von Cassius Purpur 328.
Delépine (M.), Auflösung von Platin durch Schwefelsäure 328.
Kurnakow (N.) u. Stepanow (N.), Legierungen d. Magnesiums mit Zinn u. Blei 329.

Organische Chemie.

Sabatier (P.), Metallferm. i. d. org. Chemie 329.
Lidow (A.) u. Kusnezow (M.), Verhalt. v. gasförmig. KW-stoffen zu glühend. Mg 329.
Denham (H. G.), Verbrennungstemp. v. Methan bei Ggw. von Palladiumasbest 330.
Konowalow (M.), s. Tetramethylpropan 330.
Pogorzelski (S.), Diisobutenyltetrabromid 331. — Einw. v. Jod auf Isobutylen 331.
Crossley (A. W.) u. Renouf (N.), Identität v. Dihydrolaurolen u. Dihydroisolaurolen mit 1,1-Dimethylhexahydrobenzol 332.
Hamonet (J. L.), Synthesen in der Reihe des s. Heptantriols-1,4,7 332.
Lemoult (P.), Derivv. d. fünfbas. Phosphorsäure, $P(OH)_5$ 332.
Dewar (J.) u. Jones (H. O.), Physikal. u. chem. Eigenschaften d. Eisencarbonyls 333.
Menschutkin (B.), Einw. wasserfreier Alkohole auf Ätherate des $MgBr_2$ u. MgJ_2; Kristallalkoholate des $MgBr_2$ u. MgJ_2 334. 335.
Le Sueur (H. R.), α-Hydroxymargarin-, -palmitin-, -pentadecyl- u. -myristinsäure 336.
Reformatski (S.), Ersetzung v. Methoxyl- u. Äthoxylgruppen durch Radikale. Synthese v. mehrbasischen Säuren 336.
Ssokolowski (S.), Synthese d. s. Trimethylisobutancarbonsäure 338.
Kiliani (H.), Digitoxose 338.
Kassner (G.), Neues Doppelsaccharat 338.
Petit (P.), Saccharifizierende u. verflüssigende Wrkgg. auf Stärkekleister 339.
Ssaposhnikow (A.) u. Jagellowitsch (W.), Zers. der Nitrozellulose bei Tempp. unterhalb ihrer Entflammungstemperatur 339.
Chadwick (S.), Ramsbottom (J. E.) und Chapman (D. L.), Wrkg. v. ultraviolettem Licht auf Mischungen v. CO u. O 339.
Smith (N.), Langsame Verbrennung v. CS_2 340.
v. Cordier (V.), Wahrscheinl. Stereoisomerie des Stickstoffs beim Guanidinpikrat 340.
Levy (L. A.) u. Sisson (H. A.), Neue Platincyanide 341.
Grebe (L.), Absorption der Dämpfe d. Benzols u. einiger seiner Derivv. in Ultraviolett 341.
Torrey (H. A.) u. Kelley (A. L.), Einw. v. Äthylendibromid auf p-Nitrosodialkylaniline 341.
Uschakow (A.), Nitrate des Diphenylamins 342. — Einw. v. H_2O_2 auf eine Lsg. von Diphenylamin in H_2SO_4 342.
Hantzsch (A.), Konstitution u. Farbe der Diazo- u. Azoverbb. 343.
Cain (J. C.) u. Norman (G. M.), Einw. v. W. auf Diazosalze 343.
Tröger (J.), Hille (W.) u. Vasterling (P.), Einw. v. schwefliger S. auf Diazo-m-toluolchlorid sowie Diazobenzolsulfat 343.
Hewitt (J. Th.) u. Mitchell (H. V.), Konstitution d. o-Hydroxyazoverbb. Darst. des Benzolazodimethylcumarins 344.
Kühl (H.), Phenol 344.
Brunel (L.), Hydrierungsprodd. des Carvakrols 345.
Lücker (E.), Benzaldehyd 345.
Francis (F. E.), Benzoylnitrat 345.
Chattaway (F. D.), Benzoesäuresulfimid 345.
Titherley (A. W.), Benzoylderivv. d. Salicylamids 346.
Perkin jun. (W. H.) u. Robinson (R.), Piperonylessigsäureäthylester 346.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 5. 31. Januar.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
FEB 15 1906

Apparate.

B. Walter, *Über einen neuen Kitt für physikalische Apparate.* Die Schattenseiten des Siegellacks bestehen in grofser Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen und zu hohem F. Diese Nachteile hat das *Piceïn* der New-York-Hamburger Gummiwaren-Companie nicht. (F. 80°.) Es kittet z. B. Glas und Metall vorzüglich und bleibt bei gewöhnlicher Temperatur zäh u. klebrig genug, um selbst schwere Apparate bei kleinen Kittflächen sicher zu verbinden. Piceïn ist in W. ganz, in A. fast unl., in Bzl. u. in Terpentinöl sll. (Ann. der Physik [4] 18. 860—62. 12/12. [Okt.] 1905. Hamburg. Phys. Staatslab.) W. A. Roth-Berlin.

J. Bronn, *Elektrischer Verdampfungsapparat.* Der App. bezweckt die Anwendung des Gegenstromprinzips auf die Erwärmung mittels Elektrizität. Dadurch, dafs man die zu erhitzende Fl. um konzentrische, mit kleinstückiger, C-reicher Widerstandsmasse versehene Behälter im Zickzack oder spiralig von aufsen nach innen führt, erzielt man, dafs die in den App. eintretende kalte Fl. diesen zunächst als Wärmeschutzmantel umkleidet, also die sonst nach aufsen verloren gehende Wärme des Widerstandes aufnimmt u. bei ihrer Fortbewegung mit immer höher erhitzten Wandungen in Berührung kommt. Da die nach innen gekehrte Widerstandsschicht kürzer als die äufsere ist, ist ihr Widerstand geringer, die Stromdichte und der Heizeffekt um so stärker. Ferner wird sie durch die Berührung mit heifserer Fl. noch leitfähiger, was ebenfalls eine Erhöhung des Heizeffekts bedingt. Zur Vermeidung des Anbackens von gelösten oder suspendierten festen Stoffen sind nur die Wandungen, nicht der Boden der Flüssigkeitsbehälter mit dem Heizwiderstand in direkter Berührung. Der App. kann aus Ton oder ganz oder teilweise emailliertem Gufseisen hergestellt werden und eignet sich für Temperaturen bis 350°. (Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 3 SS., Sep. vom Vf. 15/11. 1905. Berlin-Wilmersdorf.) Bloch.

Enrico Clerici, *Apparat zur mechanischen Trennung von Mineralien.* Vf. schlägt zur Trennung der feingepulverten Mineralien von verschiedener D. nach der Schwimmmethode folgenden Glasapp. vor: Ein kleines Becherglas ist in der Mitte eingeschnürt und oberhalb der Einschnürung mit einer Erweiterung versehen. In die Einschnürung ist ein Cylinder eingeschliffen, der auch auf der Innenseite seiner unteren Öffnung einen Schliff trägt. In diesen Schliff pafst ein eingeschliffener Glasstöpsel, der unten eine feine Öffnung hat und sich nach oben in ein offenes Glasrohr fortsetzt, das als Handhabe dient. Man füllt den unteren Teil des Becherglases mit der Trennungsflüssigkeit, die eine etwas kleinere D. haben mufs als das zu trennende Mineral. Der Cylinder wird eingesetzt und mit Fl. und Mineral beschickt. Man konzentriert die Fl. durch Erwärmen auf die gewünschte D. Ob der Punkt erreicht ist, erkennt man an dem Schwimmen oder Untergehen von Probestückchen. Hat sich das Mineral geschieden, so setzt man den Stöpsel ein,

dessen obere Öffnung man fest verschliefst, bis die untere die schwimmenden Teilchen passiert hat; dann läfst man die Fl. in den Stopfen eintreten. So kann man fl. und feste Substanz leicht trennen und durch Zugiefsen von neuer Fl. in der Scheidung des Festen fortfahren. (Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 585 bis 586. [3/12.* 1905].) W. A. ROTH-Berlin.

J. Thiele, *Automatischer Dampfentwickler mit Überhitzer*. Der Dampferzeuger und Dampfüberhitzer mit automatischer Heizregulierung, Fig. 13, enthält nach dem Prinzip FREUNDLICH als Dampferzeuger ein zylindrisches Gefäfs l^1 mit innerem Konus und als Dampfüberhitzer statt der üblichen Kupferschlange einen zylindrischen Ballon m^1, welcher durch Verschraubung schnell abnehmbar u. leicht zu reinigen ist. Vom Dampfentwickler tritt Dampf in den Überhitzer m^1 ein u. aus diesem durch die mit Thermometerröhre versehene Abflufsröhre bei i aus. Der zur Dampferzeugung angewendete doppelte Mastebrenner mufs eine grofse Flamme geben, darf aber auch bei sehr kleiner Flamme nicht zurückschlagen. — Der Brenner wird zuerst bis zur Dampfentw. unter l^1 gestellt, dann zur Überhitzung unter m^1, wobei die Temperatur der bei i ausströmenden Dämpfe mittels eines mit Asbest umwickelten Thermometers K_1 abgelesen wird. Damit das W. im Dampferzeuger stets im Kochen erhalten wird, so dafs man beliebig und ohne Zeitverlust Dampf entnehmen kann, ist ein sehr praktischer *Thermoregulator* angebracht. Das Gas geht durch a bis zum Gabelstück, von dort geht der eine Arm von a durch einen Thermoregulator nach REICHERT u. von hier aus direkt zum Heizbrenner; der andere Arm (b) führt durch den Hahn e^1 zum Brenner. Im Glasrohr mit dem seitlichen Hahne f^1 steckt der REICHERTsche Regulator mit seinem Hg-Gefäfs dampfdicht; letzteres kann in den Tubus des Dampferzeugers eingesetzt werden u. dient durch Abnahme von h^1 zugleich als Einguls für das W. Der Regulator ist mittels Schraube g^1 so eingestellt, dafs er das Gas sperrt, sobald sein Hg-Gefäfs vom Dampf umspült wird. Beim Anheizen des Dampfentwicklers l^1 ist Hahn f^1 am Regulatormantel offen, Hahn e^1 in der Zweiggasleitung b^1 und die Dampfabnahmeöffnung i geschlossen. Sobald das W. kocht, fängt der Regulator an, das Gas zu sperren. Will man jetzt Dampf entnehmen, so öffnet man Hahn e^1 in der Zweiggasleitung b^1, sowie i und schliefst den Hahn f^1 am Regulatormantel. Um das Gas ganz zu sperren, wenn der App. leer kocht, wurde die Wasserstandsröhre von etwa 15 mm Durchmesser genommen; von ihrem oberen Ende führt über ein gebogenes Rohr Schlauch c^1 auf ein Stück Zucker, das einen Quetschhahn offen hält, und hier durch führt Gasleitung a^1 vor ihrer Verzweigung. Bevor der App. ganz leer kocht, tritt durch die weite Wasserstandsröhre Dampf und kondensiertes W. durch Schlauch c^1 auf den Quetschhahn d^1, wodurch sich der Zucker auflöst, der Quetschhahn zufällt, und das Gas vollständig gesperrt wird. — Diese Vorrichtung empfiehlt sich auch zur Anbringung an anderen App., wie Wasserbädern, Trockenschänken etc., wodurch Leckwerden und Durchbrennen vermieden werden, und ist zu beziehen von L. HORMUTH, Heidelberg. (Z. f. anal. Ch. **44**. 767 bis 768. Strafsburg.) BLOCH.

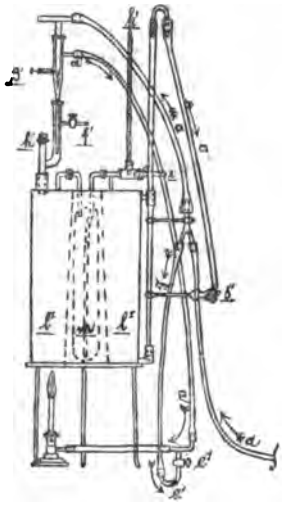


Fig. 13.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ph. Kohnstamm, *Übersicht über die neuen Arbeiten über die Zustandsgleichung.* Das quantitative Studium der physikalisch-chemischen Erscheinungen kann nur auf Grund kinetischer Betrachtungen erschöpfend werden, da die energetische Betrachtungsweise hierzu nicht ausreicht. Aus diesem Grunde sind alle Verss., die Zustandsgleichung und die Theorie der korrespondierenden Zustände zu vervollkommnen, willkommen zu heifsen. Vf. gibt eine ausführliche mathematische Darst. der neueren Arbeiten auf diesem Gebiete. Die Theorie der cyklischen Bewegung hat zu keiner Lösung geführt. Zur Berechnung der thermischen Konstanten, wie der spezifischen Wärme etc., ist es notwendig, in den molekularen Mechanismus einzudringen, u. zwar auch in die Bindungs- u. Bewegungsbedingungen der Atome im Molekül. Allerdings sind wir von diesem Ziele noch sehr weit entfernt. (Journal de Chimie Physique **3**. 665—722. [Mai 1905.] Amsterdam. Physik. Lab. Univ.) SACKUR.

Carl Barus, *Beziehung zwischen Ionen und Kernen in staubfreier Luft.* (Vgl. Am. J. Science, SILLIMAN (4) **20**. 297; C. **1905**. II. 1482.) Staubfreie Luft wird *Radium-* und X-Strahlen ausgesetzt und die Anzahl Kondensationskerne bestimmt, die bei plötzlicher Verdünnung und stetig wachsenden Druckdifferenzen auftreten. Die Ergebnisse werden tabellarisch wiedergegeben. Die Kondensation beginnt, wenn die Strahlenquelle 50 cm von der Nebelkammer entfernt ist, und nimmt bei kleineren Entfernungen stark zu. Die Strahlung scheint die spontane Ionisation der staubfreien Luft zu vermindern, besonders wenn sie selbst schwach und die Übersättigung an Wasserdampf stärker ist. Es entstehen zwei Arten von Kernen, gröfsere stabile und kleinere labile, deren Anzahl und Verhältnis von der Art der Bestrahlung und dem Grade der Übersättigung abhängig ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **20**. 448—53. Dez. 1905. BROWN Univ. Providence.) SACKUR.

Carl Forch, *Die Oberflächenspannung von anorganischen Salzlösungen. Berichtigung.* In der Arbeit (Ann. der Physik [4] **17**. 744; C. **1905**. II. 873) mufs es heifsen (Zeile 7 v. o. im Ref.): linearer Temperaturkoeffizient bei 18° — 0,002018. Die Oberflächenspannung des reinen W. bei 0° ist 8,053 mg/mm. (Ann. der Physik [4] **18**. 867. 12/12. [14/11.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

R. Schenck, *Über die Natur der kristallinischen Flüssigkeiten und der flüssigen Kristalle.* Das *Cholesterinbenzoat* schm., wie REINITZER 1888 fand, bei 145,5° zu einem trüben Schmelzflufs u. klärt sich bei 178,5°. Die trübe M. zeigt unter dem Polarisationsmikroskop Doppelbrechung. Ähnliche Eigenschaften hat eine gröfsere Anzahl organischer Verbb. Man mufs nach LEHMANN „fliefsende Kristalle“ und „kristallinische Flüssigkeiten“ unterscheiden. Die ersteren bilden Nädelchen, die unter dem Einflufs der Oberflächenspannung fliefsen, die letzteren bilden Tropfen mit einer scheinbaren Struktur, die dadurch hervorgerufen wird, dafs die Lichtbrechung in den verschiedenen Richtungen eine verschiedene ist. Flüssige und fliefsende Kristalle wandeln sich bei einem ganz bestimmten „Schmelzpunkt“ in eine isotrope Fl. um. Die experimentell bestimmte Schmelzwärme stimmt mit der aus der Veränderung des F. mit dem Drucke berechneten überein. Ihre Zähigkeit ist bei den einzelnen Substanzen sehr verschieden. QUINCKE u. TAMMANN halten die kristallinischen Fl. für chemisch inhomogen, da sie trübe sind. Doch sind die völlig reinen Substanzen ebenfalls trübe. Ferner ist der Übergang zwischen dem trüben u. dem isotropfl. Zustande mit einer sprunghaften Änderung vieler physi-

kalischer Eigenschaften verbunden, vor allem der D. und der Zähigkeit. Stets nimmt die Zähigkeit beim Übergang in den isotropen Zustand sehr auffälligerweise beträchtlich zu. Wenn der Umwandlungspunkt als kritischer Lösungspunkt aufzufassen wäre, dann müfste auch über ihm eine Mischung vorliegen, und demnach der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung anormale Werte haben. Dies ist aber nicht der Fall. Zwischen den fliefsenden, weichen und festen Kristallen gibt es eine Reihe von stetigen Übergängen. (Z. f. Elektroch. **11**. 951—55. 15/12. [3/6.*] 1905. Marburg. Vortr. auf d. Hauptversammlung d. Dtsch. Bunsengesellschaft in Karlsruhe.) SACKUR.

O. Lehmann, *Demonstration flüssiger Kristalle.* Im Anschlufs an den Vortrag von SCHENCK (s. vorsteh. Ref.) wird die Kristallbildung bei *α-naphtylaminsulfosaurem Na* mit dem Projektionsmikroskop demonstriert, ferner die B. u. das Zusammenfliefsen der Kristalle einiger anderer Verbb. Darauf weist Vf. die Einwände, die TAMMANN in der Diskussion gegen den SCHENCKschen Vortrag erhoben hatte, zurück. Die Doppelbrechung ist völlig sicher nachgewiesen. Die schwarze Zeichnung steht in keiner Beziehung zu dem Lösungsmittel und zu den Luftblasen; an letzteren wäre Dichroismus unmöglich. Die Existenz fl. Kristalle widerspricht zwar der Raumgittertheorie im bisherigen Sinne, jedoch nicht der durch Zuziehung der Elektronentheorie vom Vf. verbesserten. (Z. f. Elektroch. **11**. 955—57. 15/12. [3/6.*] 1905. Karlsruhe. Vortr. a. d. Hauptversamml. d. Dtsch. Bunsengesellsch. in Karlsruhe.) SACKUR.

Emil Bose, *Künstliche Herstellung von Blitzröhren.* Die oft viele m langen und bis 1 cm weiten Röhren aus gesintertem Quarz, die man öfters im Sandboden findet, werden als Blitzröhren angesprochen, ohne dafs man sie bisher — im Kleinen — künstlich nachgeahmt hat. Vf. steckt zwei ca. 1 cm voneinander entfernte Elektroden in feinen, trockenen Putzsand und läfst unter Vorschaltung einer Luftfunkenstrecke Resonanzfunken eines leistungsfähigen Funkenkreises überschlagen. So erhält er $^1/_2$—1 mm weite Röhrchen, deren Kleinheit beweist, wie gewaltige Energiemengen bei der natürlichen Bildungsweise der grofsen Blitzröhren mitspielen. (Physikalische Ztschr. **7**. 32. 1/1. Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

Theodor Gross, *Über die Einwirkung von Wechselströmen auf die Elektroden.* Ein Wechselstrom von 120 Volt, 50 Perioden in der Sekunde und 12 Amp. wurde in einem runden flachen Glasgefäfs von ca. 10 cm Durchmesser durch eine Lsg. von K_2SO_4 in verd. HNO_3 geleitet, wobei als Elektroden der Deckel eines Pt-Tiegels von 8 cm Durchmesser, an dessen Handhabe der Strom durch einen starken Pt-Draht eingeführt wurde, und ein zu einer Spirale von 1,2 cm Durchmesser gewundener 2 mm starker Pt-Draht diente. Der Pt-Deckel lag auf dem Boden des Gefäfses, die Drahtspirale in einem Abstand von 2 cm ihm central gegenüber. Die anfangs mäfsige Gasentw. hörte nach 15 Stdn. vollständig auf, die Fl. verhielt sich wie ein metallischer Leiter. Bei seitlicher Verschiebung der oberen Spiralelektrode erfolgte an der ihr jetzt gegenüberstehenden Stelle der unteren Elektrode Gasentw., hörte aber wieder auf, wenn die Elektroden in ihre erste Stellung zu einander zurückgebracht wurden. Vf. nimmt an, dafs die kleinere, die Spiralelektrode durch den Wechselstrom eine Zustandsänderung erleidet, „aktiv" wird.

Wurde die „aktive" Spirale in einen selbst als Elektrode dienenden, vorher bei Wechselstrom noch nicht benutzten, mit verd. H_2SO_4 (D. 1,2) gefüllten grofsen Pt-Tiegel getaucht, so bewirkt der Wechselstrom in diesem System keine Gasentw., wohl aber, wenn die aktive Spirale durch eine ganz ähnliche, bisher noch unbenutzte ersetzt wurde. Stand die aktive Spirale in der H_2SO_4 einer etwa 2 cm in die Fl. tauchenden Elektrode aus 3 mm starkem Pt-Draht gegenüber, so trat an dieser

eine jedoch bald sehr gering werdende Gasentw. ein. Die aktive Spirale zeigte ihr charakteristisches Verhalten wochenlang, verlor aber den aktiven Zustand durch Ausglühen. Mit verd. HCl als Elektrolyt fand an der vorher aktiv gemachten Elektrode eine allerdings nur schwache Cl-Entw. statt. Gleichstrom entwickelte an beiden Elektroden, an der aktiven Spirale und an dem Pt-Deckel, wie gewöhnlich Gas, ohne aber die Aktivität der Spirale für Wechselstrom zu beeinflussen.

Aus seinen Verss. schließt Vf., daß die aktive Elektrode die Elektrolyse zu verhindern vermag, auch wenn sie einer nicht aktiven Elektrode gegenüber steht, u. sie scheint in diesem Sinne am stärksten zu wirken, wenn die andere Elektrode größer ist als sie, und die Ionen auf die Elektroden nicht chemisch wirken. (Z. f. Elektroch. **12**. 177—78. Dezember 1905.) LEIMBACH.

A. A. Campbell Swinton, *Übergang von Ionen im elektrischen Bogen.* Nach den modernen Anschauungen findet im elektrischen Bogen ein Übergang sowohl von positiven wie von negativen Ionen zwischen den Elektroden statt. Vf. hat diese Annahme experimentell beweisen können. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind im Referat nicht wiederzugeben. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 553—56. 6/12. [16/11.*] 1905.) SACKUR.

R. B. Denison u. B. D. Steele, *Genaue Messung von Ionengeschwindigkeiten.* Der Wert der direkten Messung von Ionengeschwindigkeiten wird dadurch beeinträchtigt, daß man nur konz. Lsgg. u. Zusatz von Gelatine benutzen muß. Den Vff. ist es gelungen, sich von diesen Beschränkungen zu befreien. Der App. besteht aus 2 Reservoiren, die die Elektroden aufnehmen, u. einer kalibrierten Meßröhre, die die zu untersuchende Lsg. aufnimmt. Eines der Gefäße enthält die Lsg. eines Salzes mit einem langsameren Kation, das andere die eines Salzes mit einem langsameren Anion, als das zu messende Salz besitzt. Geht ein Strom in geeigneter Richtung durch das System, so bildet sich eine mit konstanter Geschwindigkeit fortschreitende Grenze. Die Ausbildung dieser Grenze ist schärfer, wenn die Enden der Meßröhre mit Pergament verschlossen sind. Entfernt man dann das Pergamentpapier, so wird die Grenze nicht beeinträchtigt. Die Entw. von H_2 und O_2 muß durch Verwendung unpolarisierbarer Elektroden verhütet werden. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

Salz	Konz.	Überführungszahl	
		DENISON u. STEELE	HITTORF
KCl	$^1/_{10}$-n.	0,508	0,508
KCl	$^1/_{50}$-n.	0,507	0,507
NaCl	$^1/_{10}$-n.	0,618	0,617
NaCl	$^1/_{50}$-n.	0,614	0,613
HCl	$^1/_{10}$-n.	0,165	0,172
KOH	$^1/_1$-n.	0,738	0,735

Die Übereinstimmung mit den Werten von HITTORF ist vorzüglich; ebensogut ist die der Beweglichkeiten mit den Werten von KOHLRAUSCH:

Salz	Konz.	Beweglichkeit in 10^{-6} ccm/sec.			
		Anion		Kation	
		Vff.	KOHLRAUSCH	Vff.	KOHLRAUSCH
KCl	0,1-n.	58,2	58,8	56,3	56,8
NaCl	0,1-n.	59,1	59,1	36,7	36,7
$KClO_3$	0,1-n.	47,4	47,6	54,9	55,0
HCl	0,1-n.	60,0	62,6	30,3	30,3

(Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 556—57. 6/12. [16/11.*] 1905.) SACKUR.

G. Moreau, *Über die Ionenbeweglichkeit der Salzdämpfe.* Ein Luftstrom durchstreicht eine Salzlsg. u. dann ein auf Rotglut erhitztes Rohr, in welchem das mitgeführte Salz verdampft und ionisiert wird. Beim Austritt aus diesem Rohr wird die D. der elektrischen Ladungen bei tieferer Temperatur gemessen. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich mit Hilfe einer von LANGEVIN gegebenen Formel (Ann. Chim. Phys. [8] **4**. 70; C. **1905**. I. 1666), dafs die Beweglichkeit der grofsen Ionen umgekehrt proportional der Kubikwurzel der Salzkonzentration sein mufs. Vf. hat diese Beweglichkeit nach einem früher angegebenen Verf. zwischen 15 u. 170° bestimmt (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1268; C. **1904**. II. 76). Für die Salze KCl, KBr, KJ und KNO_3 wurde die Theorie gut bestätigt. Die Beweglichkeit der Ionen schwankt im Temperaturintervall von 150—70° zwischen 0,08 bis 0,9 cm für 1 Volt. Der Durchmesser des Ions variiert zwischen dem 5- und 15fachen von dem einer Molekel. Diese scheint also von einer 2—7fachen molekularen Schicht umgeben zu sein. In den gewöhnlichen Gasen beträgt der Ionendurchmesser nur das 2—3fache des molekularen. Unterhalb 70° wächst der Ionendurchmesser aufserordentlich, nämlich bei 15° bis zum 20—40fachen des molekularen. Hier scheint das Ion aus einem wirklichen Tropfen zu bestehen, der sich infolge von Kondensation des W.- oder Salzdampfes um das elektrische Centrum herum gebildet hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1225—27. [26/12.* 1905.].)
SACKUR.

Ch. Maurain, *Über die Erzeugung u. die Natur der kathodischen Zerstäubungen.* Aus den Verss. des Vfs. scheint hervorzugehen, dafs die Loslsg. von Teilchen der Kathode in Vakuumröhren hervorgerufen wird durch den Anprall positiv geladener Teilchen. Sie werden ebenso, wie es VILLARD für die Kathodenstrahlen bewiesen hat, von einem Punkte der Kathode aus nach allen Richtungen hin fortgeschleudert. Ein schwaches Magnetfeld, das Kathodenstrahlen jedoch schon merklich ablenkt, ist auf die Zerstäubung wirkungslos. Ein Feld von 2200 Gauss ruft jedoch Ablenkungen hervor. Das Verhältnis von Ladung zu Masse, $\frac{e}{m}$, ist zweifellos variabel u. viel kleiner als bei den Kathodenstrahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1223—25. [26/12.* 1905.].)
SACKUR.

E. Warburg, *Bemerkungen über die chemische Wirkung der stillen Entladung.* Vf. setzt voraus, dafs der leuchtende Teil der Gasstrecke der Ozonherd ist. Man mufs daher einen möglichst grofsen Teil der Gasstrecke zum Leuchten bringen, die Temperaturerhöhung und die Stromdichte im Ozonherd möglichst klein machen, da die durch Erwärmung hervorgebrachte Gasverdünnung schädlich wirkt, u. schliefslich die Ozonkonzentration im Ozonherde möglichst klein machen. Mit den NERNSTschen Verss., die sich auf weit höhere Temperaturen beziehen, stehen diejenigen des Vfs. in keinem Zusammenhang. (Physikalische Ztschr. **7**. 23. 1/1. Berlin-Meran.)
W. A. ROTH-Berlin.

J. Violle, *Über eine Lichtnormale.* Die Unterss. von MOISSAN über das Verdampfen der Metalle im elektrischen Ofen haben den Vf. dazu geführt, diese an Stelle des sonst üblichen F. des Pt zur Herstellung einer Lichtnormale zu benutzen. Über das zu verdampfende Metall wird ein Kohlerohr im elektrischen Ofen angebracht, welches sich mit dem Dampf umhüllt und von aufsen beobachtet werden kann. Von den Metallen zeigen sich besonders Ag u. Cu geeignet. Um als konstante Strahlungsquelle praktisch verwendet zu werden, bedarf der App. nur noch kleiner Vervollkommnungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1188. [26/12.* 1905.].)
SACKUR.

Karl Schaum, *Zur Definition der Radioaktivität.* Vf. hat früher zur Definition der Radioaktivität nicht die spontane Umwandlung des Atoms, sondern die

Emission von Ionen vorgeschlagen (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **2**. 213). Dieser Definition hat sich **Soddy** angeschlossen (Jahrb. d. Radioaktivität II. 1), jedoch für die Emission von Ionen die von korpuskularen Teilchen gesetzt. Daſs die α-Strahlen ursprünglich keine Ionen, sondern ungeladene Teilchen sind, war dem Vf. damals ebensowenig wie SODDY bekannt. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **3**. 409—10. Desbr. [20/5. 1905.].) SACKUR.

O. Lehmann, *Näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Kristalle.* Die Doppelbrechung, d. h. die gröſste Differenz der beiden Brechungsexponenten, ist, wenn sie leicht zu bestimmen ist, ein gutes Charakterisierungsmittel einer Substanz. Für fl. Kristalle ist sie leicht zu bestimmen, wenn man die Fl. zwischen eine plane Platte und eine konvexe Linse bringt und mittels eines Okular- oder Objektivmikrometers den Durchmesser der NEWTONschen Ringe miſst. Die Doppelbrechung ist dem Quadrat der Ringdurchmesser umgekehrt proportional. Man eicht mit einer Substanz von bekannter Doppelbrechung. Weiſses Licht kann verwendet werden, wenn man auf das empfindliche Violett (teint sensible) einstellt, das eine fast lineare Grenze zwischen dem Rot und Grün des ersten Farbenringes bildet. Die Methode ist auch nach der Erstarrung der fl. Kristalle anwendbar. Entstehen durch B. verschieden orientierter Kristalle „Verwerfungen“, so muſs man den kleinsten auftretenden Ringdurchmesser aufsuchen. Vf. gibt in einer Tabelle eine Zusammenstellung von Ringdurchmessern, die er an verschiedenen Substanzen gefunden. Ferner werden Messungen an flieſsenden u. festen Kristallen mitgeteilt, die mit früheren direkten Messungen der beiden Brechungsexponenten in guter Übereinstimmung stehen. Die Annahme von TAMMANN (Reflexion oder Totalreflexion an unsichtbaren, suspendierten Tröpfchen oder Doppelbrechung durch Spannungen in der umgebenden Fl. in der Nähe der Oberfläche solcher Tröpfchen) können die Erscheinungen nicht erklären. (Ann. der Physik [4] **18**. 796—807. 12/12. [3/10.] 1905. Karlsruhe.) W. A. ROTH-Berlin.

O. Lehmann, *Drehung der Polarisationsebene und der Absorptionsrichtung bei flüssigen Kristallen.* Die regelmäſsigen Farbenringe (siehe vorst. Ref.) treten bei fl. Kristallen nur auf, wenn ihre Struktur gleichmäſsig ist. Setzt man Lösungsmittel zu, so benetzt dieses das Glas u. verdrängt die fl. Kristalle aus dem Kapillarraum zwischen Platte und Linse. Man erhält komplizierte Erscheinungen, die Vf. näher beschreibt. (Ann. der Physik [4] **18**. 808—10. 12/12. [3/10.] 1905. Karlsruhe.) W. A. ROTH-Berlin.

T. S. Patterson, *Über eine vermeintliche Beziehung zwischen Molekulargröſse und Drehungsvermögen in Lösungen.* Vf. richtet sich gegen WALDENs Behauptung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 345; C. **1905**. I. 793), daſs ein Zusammenhang bestünde zwischen der osmotisch ermittelten Molekulargröſse des gel. aktiven Körpers und seiner Drehungsgröſse in dem betreffenden Solvens. Die Daten WALDENs beziehen sich zum Teil auf sehr verschiedene Temperaturen, die Molekulargröſsen sind oft in sehr kons. Lsgg. bestimmt. Rechnet man die für *Weinsäuredimethylester* von WALDEN angegebenen Zahlen auf die gleiche Temperatur um, so besteht in 3 Lösungsmitteln bei praktisch dem gleichen, n. Molekulargewicht eine Differenz von ca. 20% zwischen den äuſsersten Werten. In verd. und kons. Lsgg. in Aceton und Methylalkohol zeigt der Ester erheblich verschiedenes Molekulargewicht, es ist in den verd. Lsgg. zu hoch. WALDEN hat bei seinen Zusammenstellungen die Werte für die kons. Lsgg. benutzt. In Benzol gibt der Ester in kons. Lsgg. ein viel zu hohes „Molekulargewicht“; in verd. Lsgg. ist es normal; WALDEN benutzt auch hier den abnormen Wert der konzentriertesten Lsg. Nach WALDENs Ansicht

müfste einer erheblichen Änderung des Molekulargewichtes in ein und demselben Lösungsmittel auch eine erhebliche Änderung der spes. Drehung entsprechen. Indessen zeigt Äthyltartrat in Bzl. ein mit der Konzentration stark wechselndes Molekulargewicht, aber konstante Drehung, in W. gel., wechselnde Drehung, aber konstantes Molekulargewicht. Die abnorme Drehung des in Chlf. gel. Esters kann man nicht kurz durch „konstitutive Einflüsse“ erklären. In ähnlicher Weise werden die auf Acetyläpfelsäuredimethylester bezüglichen Tabellen einer Kritik unterzogen: „Eine Zunahme des scheinbaren Molekulargewichts bei ziemlich konz. Lsgg. in verschiedenen Solvensien ist von einer Zunahme der Linksdrehung begleitet. Einer Zunahme des scheinbaren Molekulargewichtes im Gefolge einer Änderung der Konzentration geht in Bzl. u. CS_2 eine Verringerung des Drehungsvermögens parallel. Eine Zunahme des scheinbaren Molekulargewichtes im Zusammenhang mit Veränderungen der Konzentration ist in Chlf. ohne Einfluſs auf das Drehungsvermögen.“ Auch aus den an sich zu einer Vergleichung geeigneteren Verss. mit verd. Lsgg. läſst sich nichts anderes herauslesen, als daſs zwischen dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht und dementsprechenden Drehungsvermögen kein erkennbarer Zusammenhang existiert. Die „konstitutiven Faktoren“ spielen eine viel gröſsere Rolle als der Associationsgrad. — WALDENs Ausspruch, daſs sich die vom Vf. gefundene Beziehung zwischen dem Drehungsvermögen des Weinsäurediäthylesters und seinem Lösungsvolumen in den verschiedenen Lösungsmitteln nur für die Fettalkohole gilt, für die Bzl.-KW-stoffe nicht, ist irrig, wie eine Zusammenstellung des Vfs. zeigt:

Lösungsmittel	Molekulares Lösungsvolumen bei 20° u. unendlicher Verdünnung	$[\alpha]_D^{20}$ bei unendlicher Verdünnung
Wasser	160,1	+26,85°
Methylalkohol	159,3	+11,50°
Glycerin	163,3	+10,57°
Äthylalkohol	164	+9,13°
i-Butylalkohol	170,3	+6,53°
Benzol	175,1	+6,1°
Toluol	174,8	+4,6°
m-Xylol	176,5	+1,8°
Mesitylen	177,4	—3,0°
Chloroform	178	—3,2°

Wasser nimmt, wie so oft, eine Ausnahmestellung ein. Eine ähnliche Beziehung zwischen $[\alpha]$ u. dem Lösungsvolumen ist auch in anderen Fällen gefunden worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4090—4101. 29/12. 1905. Glasgow. Univ.-Lab.)

W. A. ROTH-Berlin.

Bericht *über die totale Sonnenfinsternis vom 30. August 1905, erstattet von dem vereinigten permanenten Sonnenfinsterniskomitee der Royal Society und der Royal Astronomical Society.* Der Bericht gibt eine umfassende Übersicht der während der Sonnenfinsternis an verschiedenen Orten und von verschiedenen Forschern angestellten Unterss. Es wurde beobachtet: 1. Die Strahlung der Sonne und der Korona mit dem Bolometer und das spektroskopische Bild von CALLENDAR und FOWLER in Castellón de la Plana (Spanien); 2. das Spektrum der Korona und Chromosphäre von Sir W. CHRISTIE in Sfax (Tunis); 3. Spektralbilder mittels einer prismatischen Kamera mit groſser Brennweite zum Studium der verschiedenen strahlenden Gase und der eruptiven Natur der „verstärkten“ Linien, das ultraviolette Spektrum der Korona und das Spektrum derselben zwischen der D- und F-Linie bei hoher Dispersion zur Unters. der Strahlung bei der Wellenlänge 5303

von J. Evershed in Pineda de la Sierra (Spanien). 4. Es wurden einige direkte Beobachtungen der Polarisation der Erdatmosphäre angestellt und photographische Aufnahmen verschiedener Phänomene während der totalen Phase der Sonnenfinsternis aufgenommen von H. F. Newall in Guelma (Algier). 5. H. H. Turner bestimmte die Helligkeit der Korona in verschiedenen Abständen vom Sonnenrande und den Bruchteil der Strahlung, der radial polarisiert war, in Aswan. 6. L. Becker untersuchte mit Hilfe einer Reihe von in genau bestimmten Abständen sich folgenden photographischen Aufnahmen das Gesetz, nach welchem das Licht der Korona mit dem Abstand von der Sonne abnimmt (in Kalaa-es-Senam, Tunis). Die Resultate dieser Unterss. müssen im Original nachgelesen werden. (Proc. Royal Soc. London **77.** Serie A. 1—99. 3/1. 1906. [19/10.* 1905.].) Sackur.

G. A. Hemsalech, *Die Spektren der verschiedenen Phasen des oscillierenden Funkens.* Vf. hat früher eine Methode beschrieben (C. r. d. l'Acad. des sciences **140.** 1103), die verschiedenen Phasen des oscillierenden Funkens zu studieren, und zwar die anfängliche Entladung, den Metalldampf und die Schwingungen. Es ist ihm nun geglückt, die Spektren, die den einzelnen Phasen entsprechen, gleichzeitig und gesondert zu photographieren. Es ergibt sich, daſs die elektrische Entladung in der nicht ionisierten Luft ein Linien- und in der ionisierten ein Bandenspektrum erzeugt. Aus der Zeit, welche zwischen 2 Oscillationen fällt, nämlich $7{,}26 \cdot 10^{-6}$ Sek., kann man die Dauer des Leuchtens der einzelnen Wellenlängen berechnen, z. B. die von λ 4364,6 zu $2{,}06 \cdot 10^{-4}$ Sek. Diese Dauer ist ungefähr proportional der Intensität. Der Funken sprang zwischen 2 Pt-Drähten über, doch differiert das Spektrum des Metalldampfes von dem des Bogens und des gewöhnlichen Funkens. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141.** 1227—30. [26/12.* 1905.].) Sackur.

H. Rubens, *Über das Emissionsspektrum des Auerbrenners.* Ausführlicher als S. 6. Auerlicht ist eine sehr günstige Quelle für ultrarote Wellenlängen von über 8 μ Länge. Der vom Vf. gemessene Spektralbereich liegt zwischen 0,45 u. 18 μ. Die Temperatur des entleuchteten Strumpfes ist (mit dem optischen Pyrometer gemessen) 1050—1100°, die der heiſsesten Stelle der Flamme ca. 1850°, die des leuchtenden Strumpfes liegt dazwischen, ca. 1550°. Der leuchtende Auerstrumpf ist für die Strahlung der Bunsenflamme fast ganz durchlässig. Die kurzwelligen Wärmestrahlen (1—5 μ) fehlen im Emissionsspektrum des Auerlichtes fast gänzlich, daher ist der Wärmeverlust des Strumpfes durch Strahlung sehr gering. Beim entleuchteten Strumpf sind die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Vf. untersucht auch einen reinen Thoroxyd- und einen reinen Ceroxydstrumpf, um die Funktionen der beiden Komponenten aufzudecken. In der Emission des Thoroxydstrumpfes fehlt das sichtbare Spektrum fast ganz, und ist das kurzwellige Ultrarot sehr scharf. Die Temperatur des reinen Ceroxydstrumpfes ist ca. 1075°. Sein Absorptionsvermögen ist bei sehr kurzen u. sehr langen Wellenlängen auſserordentlich viel gröſser als im Mittelgebiet, zwischen 1 und 8 μ. Daher genügt ein geringer Ceroxydzusatz zum ThO_2, um das gewünschte hohe Emissionsvermögen im sichtbaren Spektralgebiet hervorzubringen, ohne das Gebiet zwischen 1 u. 8 μ wesentlich zu beeinflussen. Mehr Ce_2O_3 muſs schaden durch Vermehrung der ultraroten Wärmestrahlung u. Erniedrigung der Temperatur. Das Ce_2O_3 wirkt ähnlich wie ein Sensibilisator bei photographischen Platten, doch ist es kein besonders günstiger Sensibilisator. (Ann. der Physik [4] **18.** 725—38. 12/12. [Okt.] 1905. Berlin. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. Roth-Berlin.

W. Allner, *Zur Kenntnis der Bunsenflamme.* Vf. arbeitet durchweg mit „gespaltener" Flamme, in der äuſserer und innerer Kegel räumlich getrennt sind, so

daſs man sicher reine Proben entnehmen kann. HABER u. RICHARDT haben (Z. f. anorg. Ch. **38**. 5; C. **1904**. I. 342) gezeigt, daſs eine einzige Analyse des „Zwischengases“ (CO_2, CO, H_2, H_2O) die Temperatur des Innenkegels der entleuchteten Bunsenflamme zu geben vermag. Vf. prüft, ob die Methode auch auf andere als Leuchtgasflammen anwendbar ist. HABER u. RICHARDTs Ergebnisse werden nachgeprüft und bestätigt. In den relativ kalten Flammen von CO_2—H_2-Gemischen u. CO—H_2-Gemischen stellt sich hingegen kein Gleichgewicht ein. In KW-stoff-Flammen von CH_4—H_2, CH_4—H_2—CO_2, C_6H_6—H_2, C_6H_6—H_2—CO_2 stellt sich das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht $k = \frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]}$ ein, ebenso in der reinen Bzl.-Flamme, deren Temperatur ca. 2000° ist. Bei dieser Temperatur reagieren indessen die Gase so schnell, daſs sich das Gleichgewicht im Abkühlungsgebiet verschiebt.

Die Änderung des Gleichgewichts mit der Temperatur wird ganz ausführlich diskutiert; die Zahlenwerte für die Konstante in der Gleichung:

$$\log K = \frac{-1}{0{,}4343} R \int \frac{q}{T^2} \cdot dt + \text{Konst.}$$

werden aus den verschiedenen Angaben für K u. den Temperaturgang der spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Gase berechnet. In dem für die vorliegende Arbeit wichtigsten Temperaturgebiet von 1100—1600° ist die Unsicherheit der Berechnung gering.

Wenn die Zus. eines Gasgemenges bei plötzlicher und langsamer Abkühlung unverändert bleibt (wie bei HABER u. RICHARDT u. in manchen der vom Vf. untersuchten Fälle), so ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der betr. Ausgangstemperatur nur noch gering: das Gleichgewicht „friert fest“. Kennt man die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen, so ergibt also in der Tat die Analyse des abgesaugten Gemenges die Flammentemperatur („Chemische Temperatur“). Thermoelektrisch läſst sie sich aus den Temperaturangaben verschieden dicker Thermoelemente berechnen, durch Extrapolation auf ein unendlich dünnes Thermoelement („Thermoelektrische Temperatur“). Schlieſslich läſst sich die Temperatur noch aus den Heizwerten und spezifischen Wärmen annähernd berechnen („Kalorimetrische Temperatur“).

Herst. der Gasgemische, Probeentnahme und Analysenmethode wird ausführlich besprochen. Bei der Leuchtgasflamme und der Leuchtgas—CO_2-Flamme stimmt die chemisch u. die thermoelektrisch berechnete Temperatur (ca. 1350 u. ca. 1250°) gut überein. Bei Gemischen aus CO_2 und H_2 und CO_2—H_2—O_2 kann der H_2 die CO_2 bei ca. 1000° nicht bis zum Wassergasgleichgewicht reduzieren, so daſs die gefundene Konstante weit kleiner ist, als die aus der „kalorimetrischen Temperatur“ berechnete. Indessen ist, wie bei der reinen Leuchtgas- und der Leuchtgas—CO_2-Flamme, in der Verbrennungszone ein beschleunigender Einfluſs tätig, so daſs man sich dem Gleichgewicht mehr nähert, als ohne ihn bei gleicher Reaktionszeit und -temperatur. Bei der CO_2—H_2-Flamme findet man eine zu hohe Gleichgewichtskonstante u. eine zu hohe „chemische Temperatur“, während die „kalorimetrische“ und die „thermoelektrische“ ungefähr übereinstimmen. Bei 1100° ist also in der Flamme noch kein Gleichgewicht erreicht; die möglichen Ursachen werden diskutiert. Während hier die untere Flamme ca. 1000° und die obere ca. 1500° zeigt, hat umgekehrt bei der CH_4—H_2-Flamme die Spitze der inneren Flamme ca. 1450 und die der oberen ca. 1100°. Chemische und thermoelektrische Temperatur stimmen gut. Kühlt man die Flamme durch CO_2-Zugabe ab, so bleibt die Übereinstimmung bestehen. Bei Verwendung von C_6H_6—H_2 hat die untere Flamme (intensiv grün) ca. 1470° und die obere (mattblau) 1270°. In der unteren Flamme

herrscht das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht. Das gleiche gilt für die durch CO_2-Zufuhr abgekühlte Flamme.

Genau untersucht wird die reine Bzl.-Luftflamme, deren Innenkegel intensiv grün leuchtet. Die Gase müssen sehr gut gemischt sein, sonst ist keine sichere Spaltung der Flamme möglich. Man kommt über $K = 4$ nicht heraus ($K = 3{,}75$ ca. 1500° entsprechend), obwohl K bei den kalorimetrisch berechneten Temperaturen über 5 ist, wenn man das Gas dem Raume zwischen den Flammen entnimmt; entnimmt man die Probe mittels eines scharf gekühlten Rohres der unteren Flamme selbst, so wächst K auf 5,8 (ca. 2200° entsprechend). Vf. schließt, daß die aus dem Innenkegel austretenden Gase in ihrer Zus. im Abkühlungsgebiet stationär bleiben, wenn die Temperatur unter 1550° liegt; bei höheren Temperaturen verändert sich das Gleichgewicht während der Abkühlung und „friert bei ca. 1500° fest". Vf. berechnet für seine verschiedenen Flammen die Zeit, die die Gase brauchen, um sich von der Temperatur des Innenkegels auf ca. 1000° abzukühlen. Sie liegen zwischen 0,1 und 0,6 Sekunden.

Es bleibt zu untersuchen, ob KW-stofffreie Flammen bei höherer Temperatur das der Temperatur entsprechende Gleichgewicht zeigen. Wenn nicht, ist es deutlich, daß die Einstellung auf einer nur bei der Verbrennung von KW-stoffen auftretenden katalytischen Wrkg. beruht.

Vf. stellt seine Resultate zum Schluß tabellarisch zusammen u. gibt in einem Anhang Beispiele für die kalorimetrische Best. der Flammentemperatur u. für die Berechnung der Reaktionsdauer und Abkühlungszeit. (J. f. Gasbel. **48**. 1035—40. 1057—66. 1081—86. 1107—12. 25/11. 2/12. 9/12. 16/12. 1905. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule.) W. A. Roth-Berlin.

R. S. Hutton und **J. R. Beard**, *Bemerkungen über Wärmeisolation mit besonderer Berücksichtigung der beim Ofenbau verwendeten Materialien.* (Elektrochem. Ztschr. **12**. 206—10. — C. **1905**. II. 738.) Bloch.

F. Häuser, *Untersuchungen über explosive Leuchtgas-Luftgemische.* Nach einem Ref. von F. Haber. Vf. sucht mit Hilfe von explosiblen Leuchtgas-Luftgemischen die spezifischen Wärmen der Rauchgase zu ermitteln. Bei der Best. des Maximaldruckes mittels eines Indikators wird für die Reibung des Indikatorkolbens und das Prod. aus der M. der Indikatorteile und ihrer Beschleunigung ziemlich sicher korrigiert, weniger sicher für das Defizit infolge unvollständiger Verbrennung und Wärmeverlust durch Strahlung während der Explosion. Der App. des Vfs., ein Rohr von ca. 300 ccm Inhalt, trägt zwei Verschlußstücke mit je zwei Ventilen (Gasleitung, Ausblaseleitung, Druckluftleitung, Vakuumleitung) und einen seitlichen Stutzen für den Indikator, dem gegenüber mittels eines glühenden Pt-Drahtes gezündet wird. Bei der Kleinheit des Gefäßes ist der Einfluß der Wand zu groß (Hemmung der Verbrennung und Wärmeentziehung, welch letztere Vf. auf eine unzulängliche Weise zu messen versucht). Haber hält daher das Resultat des Vfs., daß Mallards u. Le Chateliers Daten zu klein sind, und die spezifischen Wärmen mit abnehmendem Druck wachsen, für unsicher. (J. f. Gasbel. **48**. 1046 bis 1047. 25/11. 1905. Ref. nach Mitt. über Forschungsarb. aus Lab. d. techn. Hochschulen [Ver. d. Dtsch. Ingen.] Heft **25**. 1—39.) W. A. Roth-Berlin.

Andrew Noble, *Untersuchung von Explosionen. III. Nachtrag.* Holborn u. Austin haben bis 800° eine beträchtliche Abnahme der spezifischen Wärme von CO_2 gefunden. Extrapoliert man diese Zahlen bis 1300°, so erhält man für diese Temperatur den Wert 0,2111. Vergleicht man die aus diesem Werte und der kalorimetrisch gemessenen Wärme berechnete Maximaltemperatur mit der aus dem

Drucke berechneten, so erhält man bemerkenswerte Unterschiede. Bei höheren Anfangsdrucken sind die Differenzen sehr gering, bei niedrigen werden sie jedoch beträchtlich, und zwar treten sie bei allen benutzten Explosivstoffen auf. Die nach der ersten Methode berechneten Temperaturen sind stets die niedrigeren; wahrscheinlich tritt bei niedrigen Anfangsdrucken eine merkliche Dissociation des CO_2 und Wasserdampfes ein, die den höheren Maximaldruck verursacht. Alle in das Explosionsgefäfs gebrachten Metalle, wie Pt, Ta, Os, Ti, selbst C sind während der geringen Zeitdauer geschmolzen oder verdampft. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 512—14. 6/12. [28/9.] 1905.) SACKUR.

J. E. Petavel, *Explosionsdruck: Versuche mit festen und gasförmigen Explosivstoffen.* Bei der Explosion fester Explosivstoffe ist der Maximaldruck meistens bekannt, aber die Bedingungen, unter denen die Verbrennung vor sich geht und die entstehenden Gase sich abkühlen, bedürfen noch weiterer Unters. Gasexplosionen unter hohen Anfangsdrucken sind überhaupt noch nicht untersucht worden. Bei den vorliegenden Verss. wurden die Drucke mittels eines eigens konstruierten Manometers photographisch mit einem rotierenden Cylinder registriert. Die Resultate werden in einer ausführlichen Abhandlung graphisch wiedergegeben werden. Bei der Explosion von *Cordit* schreitet die Verbrennung nach parallelen Oberflächen vorwärts. Die Verbrennungsgeschwindigkeit ist proportional dem Drucke, unter dem die Verbrennung stattfindet. Die gemessenen Maximaldrucke stehen mit den Ergebnissen von NOBLE in guter Übereinstimmung. Für sehr grofse Durchmesser des Explosionsgefäfses ist der Maximaldruck beträchtlich geringer als gewöhnlich. Die Abkühlungsgeschwindigkeit hängt wesentlich von der Wärmeleitfähigkeit der Hülle und nicht von der des Gasgemisches ab; sie nimmt nahezu proportional mit dem Quadrate der Oberfläche der Hülle zu. An der inneren Oberfläche der Stahlwand treten aufserordentlich hohe Temperaturen auf. In grofsen Gefäfsen treten Wellenerscheinungen auf. Die Explosionen mit *Cordit* sind aufserordentlich energisch und regelmäfsig. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 492—94. 6/12. [18/8.] 1905.) SACKUR.

A. Wörmann, *Die Neutralisationswärme starker Säuren und Basen und ihre Änderung mit Temperatur und Konzentration.* Der Temperaturgang der Neutralisationswärme wird von BERTHELOT geleugnet, THOMSENs Werte als innerhalb der Versuchsfehler liegend erklärt. Vf. möchte die Neutralisationswärme für unendlich verd. Lagg. extrapolieren, um die Dissociationswärme des W. zu finden; doch sind die Änderungen der Neutralisationswärme mit der Konzentration zu gering, um sichere Schlüsse zu gestatten. Vf. arbeitet bei 0° mit dem BUNSENschen Eiskalorimeter mit graduiertem Rohr; 20—30 g $^1/_{10}$—$^1/_1$-n. HCl, KOH oder NaOH werden verwendet. Zwischen $^1/_4$- und $^1/_{10}$-n. Lagg. kann keine Differenz mehr konstatiert werden. $^1/_2$-, bezw. $^1/_1$-n. Lagg. zeigen eine um 100, bezw. 400 Kal. höhere Neutralisationswärme. Die Neutralisationswärme für KCl liegt durchweg um 100 Kal. höher als die für NaCl.

Bei 6, 18 und 22° arbeitet Vf. mit einem Mischungskalorimeter von ca. 400 g Füllung (versilbertes Becherglas, in einem zweiten stehend; das Ganze in einen Thermostaten von der Versuchstemperatur versenkt). Die durch Verss. mit W. gefundene Wärmekapazität des Kalorimeters ist ca. 7% der Gesamtkapazität. Vf. benutzt sorgfältig kalibrierte BECKMANNsche Thermometer. Die verwendeten Substanzen sind KOH, NaOH, HCl und HNO_3, die Konzentrationen $^1/_2$—$^1/_{10}$-n. Die korrigierten Resultate sind in 15°-Kalorien mit einer Genauigkeit von ca. 0,3% (unter Ausschluſs der $^1/_2$-n. Lagg.):

Entstehendes Salz	Neutralisationswärme bei 0°; s_0	Abnahme pro ° Temp.-Erhöhung; A	Ber. nach THOMSEN aus d. spez. Wärmen
HCl	14,759	49,0	46
NaCl	14,620	51,8	49
KNO_3	14,755	51,3	27
$NaNO_3$	14,689	55,0	36

$s = s_0 - A\,t$.

Einen Schluſs auf die Gröſse der Ionisationswärme des W. erlauben die Verss. nicht. (Ann. der Physik [4] **18**. 775—95. 12/12. [28/10.] 1905. Münster. Physik. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Flawitzki, *Gesetsmäſsigkeiten der Wechselwirkung fester Stoffe in kryohydratischen Gemischen und eutektischen Legierungen.* (Vergl. auch: J. H. VOGT, Die Silikatschmelzlösungen 1904. **2**. 128—40.) Vf. leitet folgende algebraische Beziehungen zwischen der Zus. und Erstarrungstemperatur kryohydratischer, resp. eutektischer Gemenge und den FF. ihrer Komponenten ab: 1. Gesetz der gleichen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen. Bezeichnet man mit t_1, t_2 die FF. der Stoffe A_1, A_2, mit M_1, M_2 deren Molekulargewichte und mit a_1, a_2 deren Prozentgehalt in einem eutektischen Gemenge, das bei der Temperatur t_k erstarrt, so berechnen sich aus diesen Daten folgende molekulare Gefrierpunktserniedrigungen (Δ_1, Δ_2) der beiden Stoffe A_1 und A_2:

$$\Delta_1 = \frac{(t_1 - t_k)\cdot M_2 \cdot a_1}{100 \cdot a_2}, \qquad \Delta_2 = \frac{(t_2 - t_k)\cdot M_1 \cdot a_2}{100 \cdot a_1}.$$

In vielen Fällen sind diese Gefrierpunktserniedrigungen einander gleich, d. h.:

$$\frac{(t_1 - t_k)\cdot M_2 \cdot a_1}{100 \cdot a_2} = \frac{(t_2 - t_k)\cdot M_1 \cdot a_2}{100 \cdot a_1}.$$

Setzt man in dieser Gleichung: $\frac{a_2}{a_1} = n_1$ und $\frac{a_1}{a_2} = n_2 = \frac{1}{n_1}$, so folgt: $n_1 = \sqrt{\frac{(t_1 - t_k)\cdot M_2}{(t_2 - t_k)\cdot M_1}}$, d. h. die Zus. des eutektischen Gemisches steht in einer einfachen Beziehung zu den FF. u. Molekulargewichten ihrer beiden Komponenten.

2. Gesetz der multiplen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen. Das vorige Gesetz trifft nur für Gemische solcher Stoffe zu, deren Molekulargewichte im festen Zustande normal sind. Sind aber jene Stoffe A_1, A_2 polymerisiert, resp. associiert, und deren Associationsfaktoren betragen p und q, so gilt:

$$(t_1 - t_k) M_2 \cdot p = (t_2 - t_k)\cdot M_1 \cdot n_1^2 q,$$

woraus das unbekannte Polymerisationsverhältnis $\frac{p}{q}$ berechnet werden kann.

3. Gesetz der Äquivalenz der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen besagt, daſs der Polymerisationsgrad eines bestimmten Stoffes eine charakteristische Konstante desselben darstellt, die in binären Gemengen erhalten bleibt, also durch die zweite Komponente derselben nicht beeinfluſst wird. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 862—75. 26/11. [6/5.] 1905. Kasan. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

C. L. Weber, *Über die Beziehung des Schmelzpunktes zur Wärmeausdehnung der Metalle.* Zwischen dem Molekulargewicht m, der D., dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α u. der absol. Schmelztemperatur T hat RAOUL PICTET die Beziehung

aufgestellt: $\sqrt{\frac{m}{D}}\,\alpha\,T$ = Konst. Cf. PANAYEFF, Ann. der Physik [4] 18. 210; C. 1905. II. 1409. (Ann. der Physik [4] 18. 868. 12/12. [10/11.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

John Simpson Ford und **John Monteath Guthrie**, *Der Einfluſs gewisser amphoterer Elektrolyte auf amylolytische Einwirkung.* Die Unters. über den Einfluſs von *Asparagin*, *Glycin* und *α-Alanin* auf die *Amylolyse* hat zu folgenden Resultaten geführt. Asparagin u. die erwähnten Aminosäuren haben keinen spezifischen vermehrenden Einfluſs auf die Wirkung der *Amylase*. Die zuweilen erhaltene scheinbare Vermehrung, die durch diese Verbb. (oder durch schwache SS.) bewirkt wird, beruht nur auf Neutralisation alkal. oder anderer Verunreinigungen der Stärke oder der Enzymlsg. Normale amylolytische Einw. findet in neutraler Lsg. statt. In der Pflanzensubstanz wird die Neutralität durch Ausgleich basischer und saurer Prodd. erreicht. Vorläufig lassen sich Gesetze über die Kinetik der Enzymhydrolyse noch nicht aufstellen. Gereinigte *lösliche Stärke* hat die Eigenschaften einer äuſserst schwachen S. Sie kann negative Ionen liefern unter dem Einfluſs stark positiver Ionen. (Proceedings Chem. Soc. 21. 296—97. 15/12. 1905.) POSNER.

Nicolas Knight, *Ätzen mit Flufssäure.* Bei *Ätzungen von Glas* mit Flufsspat und H_2SO_4 sollen beide Oberflächen des Glases mit einer dünnen Schicht Wachs oder Paraffin bedeckt sein, weil die offene Oberfläche sonst unter den Säuredämpfen leidet. Vf. benutzt zur Herst. dieses Überzuges seit Jahren mit Erfolg ein Kupferwasserbad, das fast mit Paraffin gefüllt ist. Ist das Paraffin unter sorgfältiger Vermeidung des Anbrennens geschmolzen, so taucht er das Glasobjekt in diese Fl. ein und zieht schnell zurück, worauf beide Seiten u. Enden einen gleichmäſsigen Überzug erhalten. Nach dem Ätzen taucht er zur Ablösung des Überzuges das Glas in w. W. — Bei der üblichen Wachsausbreitung durch Erhitzen mit kleiner Flamme bricht das Uhrglas, Trinkglas etc. sehr leicht. (Chem. News 92. 295. 29/12. 1905.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

L. Holborn und **F. Henning**, *Über die spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes.* Um die Lücke, die zwischen den kalorimetrischen Messungen (bis 200°) und den Explosionsverss. (über 1200°) klafft, auszufüllen, haben HOLBORN u. AUSTIN (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1905. 175; C. 1905. I. 713) N_2, O_2, Luft und CO_2 zwischen 20 und 800° gemessen. Sie schlieſsen Wasserdampf an die Messungen mit Luft an, indem sie durch dasselbe Kalorimeter unter gleichen Versuchsbedingungen einmal eine gemessene Menge Luft, ein zweites Mal eine gewogene Menge Wasserdampf hindurchschicken. Um jede Kondensation zu vermeiden, wird das Paraffinölkalorimeter stets über 115° gehalten. Die Vff. verwenden ein Pt-Widerstandsthermometer und ein Hg-Thermometer, ersteres als Normale. Die Temperatur der Gase vor dem Eintritt in das Silberkalorimeter wird mittels Pt-PtRh-Thermometern gemessen. Die Gase geben ihre Wärme vollständig an die 3 mit Ag-Spänen gefüllten Ag-Röhren im Kalorimeter ab. Das Kalorimeter ist mit einem 9 l Rüböl enthaltenden Cu-Mantel von 115° umgeben. Der Wasserwert des Kalorimeters wird elektrisch gemessen und häufig kontrolliert.

Ist die mittlere spezifische Wärme der Luft zwischen 0 und $\vartheta°$ $c_\vartheta = c_0 \times (1 + 0{,}000\,04\,\vartheta)$ u. $c_0 = 0{,}2355$ (REGNAULT), so erhalten die Vff. folgende Werte:

	Wasserdampf	Wasserdampf	
	Luft	beob.	ber.
Zwischen 110 und 270°	1,940	0,4639	0,4623
„ 110 und 440°	1,958	0,4713	0,4696
„ 110 und 620°	1,946	0,4717	0,4773
„ 110 und 820°	1,908	0,4881	0,4859.

$c_\phi = 0{,}4460\,(1 + 0{,}000\,09_6\,\vartheta)$. LANGEN fand einen weit stärkeren Temperaturanstieg (0,000 27). Legen die Vff. den aus Explosionsverss. für Luft gefundenen Temperaturkoeffizienten $0{,}000\,08_5$ zu Grunde, so finden sie für Wasserdampf $c_\phi = 0{,}4410\,(1 + 0{,}000\,14_5\,\vartheta)$. (Ann. der Physik [4] **18**. 739—56. 12/12. [13/11.] 1905. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) W. A. ROTH-Berlin.

M. G. Levi und **M. Voghera**, *Über die elektrolytische Bildung der Hyposulfite.* Die früheren Arbeiten werden zusammengestellt und durchgesprochen. Während der molekulare Schwefel wenig aktiv ist, reagiert das S″-Ion leicht. Trennt man eine konz. Na_2S-Lsg. und eine konz. Na_2SO_3-Lsg. durch ein Diaphragma u. taucht in erstere die Kathode, in letztere die Anode, so mufs sich leicht Hyposulfit bilden, doch kann anodisch auch Sulfat und Dithionat entstehen. Die Na_2SO_3-Lsg. wird schwach alkal. gehalten; als Elektroden dienen glatte Pt-Bleche. In der Anodenfl. wird anfangs Sulfit, Sulfat u. Hyposulfit bestimmt, später, da sich stets ein wenig Dithionat bildet, wird das Thiosulfat durch HCl zersetzt, der Schwefel gewogen u. auf Thiosulfat umgerechnet. Die Stromausbeute an Thiosulfat schwankt — ziemlich unabhängig von der Stromdichte — je nach der Temperatur zwischen 9 u. 13% und ist beim Arbeiten ohne Diaphragma ca. 16%. Mit Diaphragma erhält man bei 25° die beste Ausbeute. Die Bildungsgeschwindigkeit von $Na_2S_2O_3$ aus $S + Na_2SO_3$ ohne Elektrolyse ist weit geringer, sie wächst rasch mit steigender Temperatur. Durch besondere Verss. wird festgestellt, dafs sich Tri- und Tetrathionat bei der Elektrolyse unter den gegebenen Verhältnissen nicht bilden können. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 433—43. 5/11. 1905. Inst. f. allgem. Chem. Univ. Padua.) W. A. ROTH-Berlin.

W. C. D. Whetham, *Elektrisches Leitvermögen von verdünnten Schwefelsäurelösungen.* Das Äquivalentleitvermögen von Neutralsalzen erreicht in verd. Lgg. einen maximalen Grenzwert, das von SS. und Alkalien nimmt jedoch nach Überschreitung eines Maximums wieder ab. Die Ursache ist die Rk. des gel. Stoffes mit den Verunreinigungen selbst des reinsten W., z. B. mit CO_2. Zur Untersuchung dieser Erscheinung hat Vf. das Leitvermögen von verd. H_2SO_4 in reinem W. und in Lgg. von Verunreinigungen (CO_2 und KCl) untersucht. In jedem Falle wurde das Leitvermögen des W. in Abzug gebracht. Die Leitfähigkeit der H_2SO_4 ändert sich nicht durch Kochen des W. unter vermindertem Druck und Entfernung der CO_2, obwohl hierdurch die Leitfähigkeit des W. kleiner wird. Ebensowenig wird sie durch Zusatz von KCl verändert; geringe Mengen von CO_2 vermindern sie

m	$K_{18°}$	$\frac{K}{m}$ (korr.)
0	$1{,}005 \cdot 10^{-6}$	—
$2{,}877 \cdot 10^{-5}$	$1{,}075 \cdot 10^{-5}$	338,6
$6{,}100 \cdot 10^{-5}$	$2{,}324 \cdot 10^{-5}$	364,5
$1{,}416 \cdot 10^{-4}$	$5{,}445 \cdot 10^{-5}$	377,5
$2{,}835 \cdot 10^{-4}$	$1{,}077 \cdot 10^{-4}$	376,4
$6{,}114 \cdot 10^{-4}$	$2{,}277 \cdot 10^{-4}$	370,8.

jedoch ganz beträchtlich. Das benutzte W. wurde unter allen Vorsichtsmafsregeln destilliert und in einer Jenaer Flasche aufbewahrt. Sein Leitvermögen betrug 0,9—1,0·10^{-6}. In allen Fällen nahm in den sehr verd. Lagg. das Leitvermögen mit steigender Verdünnung stark ab, wie z. B. die in der Tabelle angegebenen, in reinem W. erhaltenen Zahlen zeigen.

Da die völlige Befreiung des W. von CO_2 durch mehrmaliges Kochen im Vakuum — das erhaltene W. besafs ein Leitvermögen von 0,57·10^{-6} — die Form der Äquivalentleitfähigkeitskurve nicht im mindesten verändert, kann die Abnahme mit steigender Verdünnung nicht durch den CO_2-Gehalt bedingt sein. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 577—83. 6/12. [16/11.*] 1905.) SACKUR.

Thomas Slater Price, *„Caros Sulfomonopersäure"*. Bisher konnte für CAROS *Sulfomonopersäure* nicht zwischen den beiden Formeln H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$ unterschieden werden. Diese Entscheidung mufste sich durch Analyse des reinen Kaliumsalzes treffen lassen, das entweder $KHSO_5$ oder $K_2S_2O_8$ sein mufste. Das reine K-Salz liefs sich zwar nicht darstellen, war aber ein Gemisch desselben mit anderen K-Salzen. In diesem Gemisch liefs sich das Verhältnis der vorhandenen Konstituenten bestimmen. Die analytischen Ergebnisse aus diesem Gemisch deuten darauf hin, dafs die richtige Formel H_2SO_5 ist. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 299. 15/12. 1905.) POSNER.

Franz Weidert, *Über den Einfluſs der Belichtung auf die thermoelektrische Kraft des Selens.* Vf. trägt ganz dünne Schichten von Se auf vollkommen isolierende Unterlagen auf und bringt an den Enden Pt-Drähte an. Schiefer u. Ton der Berliner Porzellanmanufaktur genügen nicht als Isolatoren. Vf. gibt im Original Zahlen für die spezifischen Widerstände an. Biskuitporzellan der Berliner Manufaktur mit einem spezifischen Widerstand von 15000 × 10^8 Ohmcentimeter isoliert genügend und wird, wenn es aufgerauht ist, vom geschmolzenen Se benetzt. Untersucht wird hauptsächlich die Modifikation II (in WERNER SIEMENS-Zählung, D. 4,796), doch genügte eine Erhitzung von $^1/_2$—2 Stdn. zum Sensibilisieren, während SIEMENS 10 Stdn. angibt. Die Thermoelemente Se—Pt werden mittels Os-Lampen beleuchtet (22—442 Meterkerzen). Die Pole können durch dampf- oder wasserdurchströmte Röhren erwärmt oder abgekühlt werden. Der Widerstand u. die Thermokraft bei verschiedenen (ebenfalls elektrisch gemessenen) Temperaturdifferenzen und Beleuchtungsstärken wird gemessen, erstere elektrometrisch, letztere direkt galvanometrisch. Bezüglich der Einzelheiten der Mefsmethode (Schaltung, Instrumente etc.) sei auf das sehr ausführliche Original verwiesen. Die Trägheit der Einstellung ist beim Se, auch bei wachsender Belichtung, sehr störend.

Die thermoelektrische Kraft von Se II ändert sich infolge der Belichtung; sie nimmt zwischen 0 und 442 Meterkerzen um 3—4% ab. Auch der Widerstand nimmt bei wachsender Beleuchtung zuerst rasch, dann langsam ab. Nach dem Ausschalten der Lampen steigt Widerstand und thermoelektrische Kraft wieder an. Der spezifische Widerstand im Dunkeln beträgt 23,93 × 10^4 Ohmcentimeter im Mittel, die thermoelektrische Kraft im Dunkeln pro Grad 1128,8 Mikrovolt im Mittel. Bei der Herst. der Präparate war die B. von Seleniden ausgeschlossen, da die Pt-Drähte erst nach dem Erkalten des Se an den Enden angebracht wurden; also kann die Lichtempfindlichkeit keine chemische Ursache haben, wie früher angenommen wurde.

Präparate der Modifikation I des Se erlaubten keine Messung. Ihr spezifischer Widerstand ist ca. 37-mal so groſs wie der von Se II. Die beiden Enden zeigen leicht auch bei ganz derselben Temperatur eine EMK., u. die Präparate sind leicht

polarisierbar. (Ann. der Physik [4] **18**. 811—49. 12/12. [Juni] 1905. Berlin. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Berlin.

Oechsner de Coninck und **Chauvenet**, *Einwirkung von Glucose auf selenige Säure.* Dampft man eine wss. Lsg. von Glucose und seleniger S. oder Selensäure vorsichtig ein, so beobachtet man zunächst das Auftreten einer roten Färbung und darauf die Abscheidung von sehr fein verteiltem, *amorphem*, *braunrotem Selen.* Dieses Se geht durch doppelte oder dreifache Filter hindurch und setzt sich nur äufserst langsam zu Boden; die Fl. ist im durchfallenden Licht grün, im auffallenden Licht rotbraun. — Nachdem sich sämtliches Se abgesetzt hatte, wurde ein Teil der klaren, hellgelben Fl. dekantiert. Nach einigen Tagen hatte diese ein rotbraunes, sehr lockeres Se abgeschieden, welches Vff. als *kolloidales Selen* ansprechen, da es sich in W. teilweise wieder mit roter Farbe löste. Nach und nach ballte es sich zusammen und verlor zum Teil seine Fähigkeit zur Emulsionsb. — Dampft man die Glucose-H_2SeO_3-Lsg. auf offenem Feuer ein, so scheidet sich, wenn die Fl. etwas überhitzt wird, das Se augenblicklich ab; es erweicht sodann, ohne richtig zu schm., und bläht sich stark auf, indem es die Konsistenz von geschmolzenem Siegellack annimmt. In diesem Zustande wird es von k. W. gehärtet, aber nicht angegriffen, von h. W. dagegen von neuem erweicht und schliefslich in demselben emulsionsartig verteilt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur unl. in reinem CS_2. Mehrstündiges Erhitzen auf 85—90° ist ohne Einfluſs auf die wss. Selenemulsion; wird die Fl. jedoch einige Minuten gekocht, so tritt eine geringe Abscheidung von schwarzem Se ein. Letzteres ist mikrokristallinisch und unl. in reinem CS_2, nimmt aber in Berührung mit dieser Fl. einen rötlichen Schimmer an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1234—35. [26/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

F. P. Treadwell u. **W. A. K. Christie**, *Neubestimmung der Dichte des Chlorgases.* (Z. f. angew. Ch. **18**. 1934—35. — C. **1906**. I. 117.) W. A. ROTH-Berlin.

George F. Jaubert, *Einwirkung von Acetylen auf Jodsäureanhydrid.* In analoger Weise wie CO reagiert Acetylen auf Jodsäureanhydrid, und zwar gemäfs der Gleichung: $J_2O_5 + C_2H_2 = J_2 + 2CO_2 + H_2O$. 1 Vol. C_2H_2 wirkt also auf J_2O_5 ebenso energisch, wie 5 Vol. CO. Bei dem Nachweis von CO nach dem Verf. von LÉVY und PÉCOUL (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 98; C. **1905**. I. 561) ist also darauf Rücksicht zu nehmen, dafs bei Ggw. von Acetylen die CO-Best. zu falschen Resultaten führen kann. Spuren von Acetylen färben nicht nur das Chlf. dunkel karminrot, sondern erzeugen auch in der J_2O_5-Röhre einen reichlichen Nd. von Jodkristallen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1233—34. [26/12.* 1905].) DÜSTERB.

Armand Gautier, *Über die Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft durch Jodsäureanhydrid.* Im Anschluſs an die Mitteilung von JAUBERT (s. vorst. Ref.) macht Vf. darauf aufmerksam, dafs er bereits 1898 (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 936. 1303; C. **98**. I. 999; II. 62) nachgewiesen habe, dafs J_2O_5 bei 35° durch Acetylen ebenfalls reduziert würde. Auch habe er den Weg angegeben (Ann. Chim. Phys. [7] **22**. 26. 71. 73), einen dadurch entstandenen Fehler in der CO-Best. zu korrigieren. — In der Atmosphäre der Straſsen ist *Acetylen* in durch die erwähnte Methode nachweisbaren Mengen nicht enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 15. [2/1.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Lebeau, *Über eine neue Verbindung: das Bromfluorid, BrF_3.* Die Darst. des Bromfluorids wurde unter Benutzung folgenden App. ausgeführt. Ein gläserner Zylinder von 4—5 cm Weite und 9 cm Höhe war durch einen hohlen, aufgeschliffenen

Deckel verschlossen, der eine vertikale und eine seitliche Röhre trug. Die erstere Röhre führte zu dem aus Platin hergestellten Entwicklungsgefäfs des Fluors, die zweite stand mit einem durch fl. Luft gekühlten System von Röhren in Verb., welche das Eindringen von Luftfeuchtigkeit verhindern sollten. Das Brom befand sich in einem kleinen Platinschiffchen in dem gläsernen Zylinder derart, dafs die Fluorröhre in das Innere des Schiffchens hineinragte. Nachdem die Verbindungsstellen durch eine leicht schm. Legierung gedichtet waren, erfolgte die Einw. des Fluors auf das Brom unter Lichtabschluſs bei 0°. Nach beendigter Einw. wurde der App. mit fester CO_2 gekühlt, das Schiffchen mit dem erstarrten Bromfluorid rasch herausgenommen und in ein Glas mit eingeriebenem Glasstöpsel gebracht. Durch W. und Alkalien wird die Verb. unter Entw. von O und B. von HF, HBrO und Spuren von $HBrO_3$ zers.; die Analyse führte zur Formel BrF_3. Farblose, stark rauchende, die Haut heftig angreifende Fl., die beim Abkühlen zu einer aus langen Prismen bes. Kristallm. erstarrt, F. 4—5°. Das Bromfluorid ist sehr reaktionsfähig, ähnlich wie das Fluor; wie dieses verbindet es sich mit Si in der Kälte unter starken Glüherscheinungen u. reagiert mit einer groſsen Anzahl von Elementen u. Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1018—20. [11/12.* 1905].) Düsterbehn.

Alexander Scott, *Notiz über das Atomgewicht des Stickstoffs.* Durch Titration von Ammoniumbromid gegen Silber erhielt Vf. (J. Chem. Soc. London **79**. 154; C. **1901**. I. 558) Resultate, welche von denen von Stas bedeutend abweichen:

NH_4Cl =	53,532 (Stas)	53,516 (Scott)	
N =	14,045 „	14,029	„
NH_4Br =	98,032 „	97,995	„
N =	14,047 „	14,010	„

Während jedoch die Resultate von Stas untereinander übereinstimmen, tun dies diejenigen des Vfs. nicht. Die Werte hängen ab von der Richtigkeit der Atomgewichte für Chlor und Brom, die mit 35,457 u. 79,995 in Rechnung gestellt sind. Durch die neuen Bestst. von Richards und Wells über das Atomgewicht des Chlors zu 35,473 wird die Differenz auf dieselbe Gröfse herabgedrückt, wie bei Stas. Aus dem Ammoniumchlorid berechnet sich danach das Atomgewicht des Stickstoffs zu 14,013. Vf. wendet sich dann gegen die Behauptung von Richards (Proc. Amer. Phil. Soc. [1904.] **43**. 116), dafs der Wert für N zwischen 14,02 und 14,04 liegen müsse, und betont, dafs die von ihm verwandten Chemikalien völlig rein gewesen seien. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 309—10. 4/1.) Posner.

E. Francke, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazin.* (*Vorläufige Veröffentlichung.*) Beim Versetzen einer konz. Lsg. von *Hydrazinsulfat* mit einer ebenfalls konz. Lsg. von *Nitrit* erfolgt schon in der Kälte heftige Entwicklung von Stickoxydul. Die zurückbleibende Fl. enthält Ammoniak. Quantitative Bestst. ergaben, dafs auf 1 Mol. N_2H_4 1 Mol. N_2O und 1 Mol. NH_3 entsteht. Die Rk. verläuft also nach der Gleichung: $N_2H_4 + HNO_2 = N_2O + NH_3 + H_2O$. Dieses Ergebnis stimmt nicht überein mit den Angaben von de Girard u. de Saporta, C. **1904**. II. 731, wonach die Rk. noch folgendem Schema verlaufen soll:

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2NaNO_2 = N_2 + Na_2SO_4 + 2NOH + 2H_2O.$$

Der Gegenstand wird vom Vf. noch weiter bearbeitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4102. 29/12. [8/12.] 1905. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) Prager.

C. Hugot, *Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphortribromid und Phosphortrijodid.* Fl. NH_3 reagiert etwas unterhalb —70° mit PBr_3 im Sinne der Gleichung:

$15NH_3 + PBr_3 = 3(NH_4Br.3NH_3) + P(NH_2)_3$. Durch rasches Waschen mit fl. NH_3 läfst sich das NH_4Br entfernen. Das ungel. bleibende gelbliche, amorphe *Phosphoramid*, $P(NH_2)_3$, zerfällt bei 0° langsam in braunes *Phosphorimid* und NH_3: $2P(NH_2)_3 = P_2(NH)_3 + 3NH_3$. Das Phosphorimid zers. sich in der Hitze langsam weiter; im Vakuum geht es zwischen 250 und 300° in einen rötlichen Körper über, der sich bei Dunkelrotglut unvollständig in P und N zers. — In analoger Weise reagiert PJ_3 auf fl. NH_3 oberhalb —65°, jedoch ist das entstehende Phosphoramid in dem ammoniakalischen Jodammonium l.; es zers. sich langsam in dieser Fl. unter Abscheidung von Phosphorimid, welches in diesem Lösungsmittel weniger ll. ist, als das Phosphoramid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1235—37. [26/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

G. Tammann, *Über das Haften von heifsem Holzkohlepulver an kalten Körpern.* Taucht man in heifses, ausgeglühtes Holzkohlepulver einen kalten Stab aus beliebigem Material, so bedeckt er sich mit einer Schicht Pulver, deren Dicke mit der Temperaturdifferenz zwischen Stab u. Pulver wächst. Nach einiger Zeit, wenn die Temperaturdifferenz klein geworden ist, fällt das Pulver ab. Kein anderes Pulver zeigt die Erscheinung. Elektrische Anziehung spielt dabei keine Rolle, ebensowenig eine Okklusion von Gas, das den Stab umgibt, durch die Holzkohle. (Ann. der Physik [4] **18**. 856—59. 12/12. [12/11.] 1905. Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie.) W. A. ROTH-Berlin.

L. Ouvrard, *Über die Calciumbromborate.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 351; C. **1905**. II. 809). Schm. man 1 Mol. Borsäureanhydrid mit 2 Mol. $CaBr_2$ zusammen und läfst die M. langsam erkalten, so erhält man nach der Behandlung mit k. W. optisch aktive Nadeln oder Prismen von der Zus. $5B_2O_3 \cdot 3CaO \cdot CaBr_2$, kaum angreifbar durch h. W. oder stark verd. Essigsäure, l. dagegen selbst in stark verd. Mineralsäuren. Die gleiche Verb. bildet sich, wenn man dem obigen Gemisch von B_2O_3 und $CaBr_2$ nicht mehr als 0,5 Mol. CaO zusetzt. Erhöht man jedoch die CaO-Menge auf 1 Mol., so kristallisieren durchscheinende, kaum optisch aktive, durch W. wenig veränderliche Oktaeder von der Zus. $3B_2O_3 \cdot 3CaO \cdot CaBr_2$ aus, ll. in verd. Essigsäure. Erreicht die CaO-Menge 2 Mol. auf 1 Mol. B_2O_3 und 2 Mol. $CaBr_2$, so erhält man Prismen des zweibasischen Borats $B_2O_3 \cdot 2CaO$. Steigt bei gleichbleibender CaO- und B_2O_3-Menge die $CaBr_2$-Menge auf 6—8 Mol., so entsteht wiederum das zuletzt beschriebene Bromborat. Bei einem Verhältnis von 3 Mol. CaO auf 1 Mol. B_2O_3 endlich kristallisiert das dreibasische Borat, $B_2O_3 \cdot 3CaO$, aus. Ein dem Calciumchlorborat $B_2O_3 \cdot 3CaO \cdot CaCl_2$ entsprechendes Bromborat liefs sich auf keine Weise erhalten. — Die Verss. zur Darst. korrespondierender Calciumjodborate verliefen ergebnislos. Die einzigen Reaktionsprodd. waren das Di- und Tricalciumborat, $B_2O_3 \cdot 2CaO$, bezw. $B_2O_3 \cdot 3CaO$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1022—24. [11/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

A. Joannis, *Untersuchungen über das Natrium- und Kaliumammonium.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **90**. I. 155. 210; **91**. I. 568; **92**. I. 149. 664; **93**. II. 254. 354; **94**. I. 853; II. 834.) Nachzutragen ist folgendes. Das Natrium- und Kaliumammonium ist fest und bei 0° l. in ca. 4 Tln. fl. NH_3. Die Farbe dieser Verbb. schwankt je nach dem Einfallswinkel des Lichtes zwischen Kupferrot und Messinggelb. Die Dampfspannung der gesättigten Lsgg. dieser Verbb. in fl. NH_3 stimmt genau mit deren Dissociationsspannung bei der gleichen Temperatur überein. Die Bestst. des Mol.-Gew. in fl. NH_3 nach der statischen und dynamischen Methode ergaben, nachdem festgestellt worden war, dafs in einer Lsg. von Naphtalin in fl. NH_3 letzteres sich als ein n. Lösungsmittel verhält, die Werte $(NH_3Na)_2$, bezw. $(KNH_2)_2$; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **115**. 820.

Die Bestst. des Lösungskoeffizienten nach GAY-LUSSAC (I.) und ÉTARD (II.) lieferten folgende Werte:

	Natriumammonium				Kaliumammonium	
Temperatur:	—23°	0°	+5°	+9°	0°	+8,44°
I.	60,5	56,4	56,0	55,4	99,5	97
II.	37,7	36,07	35,9	35,7	49,9	49,4

Bestimmt wurden ferner die Dissociationsspannungen der beiden Körper bei verschiedenen Temperaturen.

Die *Verb.* Na_2O_2 reagiert mit CO_2 im Sinne der Gleichung:

$$Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + O_2;$$

sie wäre daher zur Verbesserung der Luft in mit Menschen gefüllten Räumen sehr geeignet. — Kaliumammonium löst Na bei 0° allmählich auf, und nach dem Verdunsten des NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt eine K-Na-Legierung. — Natriumammonium reagiert mit überschüssigem Pb unter B. der *Verb.* $Pb_2Na \cdot 2NH_3$, die bei gewöhnlicher Temperatur in NH_3 und Pb_2Na zerfällt. Letztere Verb. oxydiert sich an der Luft rasch unter Wärmeentw. In Ggw. von überschüssigem Natriumammonium entsteht neben Natriumamid die graublaue, sich an der Luft ebenfalls sehr rasch oxydierende *Verb.* $PbNa_2$. Überschüssiges Kaliumammonium bildet die *Verb.* Pb_2K_2. — Aus Hg und überschüssigem Natriumammonium erhielt Vf. die kristallinische *Verb.* Hg_4Na, aus Hg und überschüssigem Kaliumammonium die *Verb.* Hg_9K. — Die Zers. des *Kalium-*, bezw. *Natriumcarbonyls* erfolgt im Sinne der Gleichung: $4NaCO = Na_2CO_3 + Na_2O + 3C$. (Ann. Chim. Phys. [8] **7**. 5—118. Jan.) DÜSTERBEHN.

W. Tiesenholt, *Über die Zusammensetzung des Chlorkalks. Zweite Mitteilung.* In Fortsetzung früherer Unterss. (J. f. pr. Chem. [2] **65**. 512; C. **1902**. II. 326) bringt Vf. neue Belege zu Gunsten seiner Auffassung des Chlorkalks als eines Prod. folgender umkehrbarer Rk. zwischen Cl und Kalkhydrat:

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightleftharpoons Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Es sind dies: 1. Die Entw. von Cl sowohl aus Chlorkalk wie aus Gemischen von $Ca(OCl)_2$, resp. LiOCl mit $CaCl_2$ bei Einw. von Feuchtigkeit wie auch von CO_2. — 2. Trennung des Chlorkalks beim Schlämmen in CCl_4 in zwei Pulver von verschiedener D. und verschiedenem Gehalt an aktivem Cl. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 834—62. 26/11. 1905. Petersburg. Technolog. Inst.) v. ZAWIDZKI.

Guntz, *Über eine neue Darstellungsweise von Barium.* Vf. stellte chemisch reines Barium durch Zers. des Bariumhydrürs in folgender Weise dar. Man bereitet zunächst aus Bariumamalgam durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum möglichst reines Ba, läßt dann reinen, trockenen H hinzutreten, welcher vom Metall rasch absorbiert wird, hält die Temperatur mehrere Stunden auf etwa 900° und erhitzt dann stärker, bis zum F. des Hydrürs (ca. 1200°). Hat man ein eisernes Schiffchen mit ebenem Boden benutzt und nicht mehr als 20 g Metall in Arbeit genommen, so erhält man ein völlig Hg-freies Hydrür. Dieses Hydrür erhitzt man in einer an einem Ende geschlossenen, eisernen Röhre, welche sich in einer Porzellanröhre befindet, im Vakuum langsam auf 1200°. Vor der Öffnung der eisernen Röhre, aber ohne diese zu berühren, bringt man dort, wo sich die Ba-Dämpfe entwickeln, eine durch fließendes W. gekühlte Röhre aus poliertem Stahl an; auf dieser Röhre lagert sich das Ba durch langsame Sublimation in kristallinischer Form ab und läßt sich später leicht abnehmen. Das so gewonnene Ba ist silberweiß und absolut

rein; D. 3,78. — Auf die gleiche Weise läfst sich auch reines *Strontium* darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1240—41. [26/12.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

Em. Vigouroux, *Einwirkung von Silicium auf reines Aluminium; seine Einwirkung auf unreines Aluminium; Silicoaluminiumverbindungen.* Si und Al, welche in reinem Zustande sich nicht miteinander zu Aluminiumsiliciden zu verbinden im stande sind, vereinigen sich häufig in Ggw. eines dritten Metalls, d. h. einer Verunreinigung des Al, zu gut definierten, kristallinischen Silicoaluminiumverbb. Zur Darst. der letzteren kann man entweder die 3 Körper in einem Reverberierofen in einer H-Atmosphäre zusammenschmelzen oder die pulverisierten Silikate, bezw. Gemische von SiO_2 und Oxyd nach dem Thermitverf. reduzieren oder aber Al auf ein Gemisch von K_2SiF_6 mit den betreffenden Metallen, Oxyden oder Sulfiden im PERROTschen Ofen einwirken lassen. Zur Isolierung der gebildeten Verb. behandelt man die Reaktionsmasse abwechselnd mit verd. HCl und verd. Natronlauge, in einigen Fällen nur mit letzterer. Dargestellt wurden die Silicoaluminiumverbb. des Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Mo, W, V, U, Ti; Pb, Sn, Sb und Bi lieferten derartige Verbb. nicht. Diese Silicoaluminiumverbb. sind wie die Silicide im allgemeinen metallisch glänzende, schwere, harte, brüchige, kristallinische Körper, die zum Teil im Reverberierofen in einer H-Atmosphäre schm., gegen wss. Alkalien sämtlich, gegen verd. und konz. SS. in der Mehrzahl beständig sind, von HF jedoch im allgemeinen angegriffen werden. — Die B. dieser Silicoaluminiumverbb. führt dazu, die Verwendung von Tongefäfsen in allen Fällen zu verwerfen, wo es sich um die Darst. von Körpern handelt, welche zur B. von Silicoaluminiumverbb., z. B. V, W, Ti, befähigt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 951—53. [4/12.* 1905.].) DÜSTERB.

Mario Levi-Malvano, *Die Hydrate des Berylliumsulfats.* Das aus $BeSO_4$-Lagg. mit $(NH_4)_2S$ niedergeschlagene Berylliumoxyd aus Berylliumsulfattetrahydrat ist ganz weifs, das aus Hexahydrat blau. Das Hexahydrat kristallisiert von selbst nur aus stark übersättigten Lsgg. aus; meist fällt beim Zusatz von Hexahydrat zu Tetrahydratlsgg. Hexa- + Tetrahydrat aus. Vf. stellt die Fälle zusammen, in denen bei der gleichen Temperatur zwei Sulfate mit verschiedenem Wassergehalt bestehen können, ohne dafs ein Umwandlungspunkt existiert (Na, Th, Be, Cd). Reines Hexahydrat zeigt wenig Neigung, sich in Tetrahydrat umzuwandeln, u. kann aus seinen Lagg. innerhalb eines weiten Temperatur- und Konzentrationsintervalls wiedergewonnen werden. Der kryohydratische Punkt liegt bei ca. —30°. Ein höheres Hydrat scheint nicht zu existieren. Die Löslichkeitskurve des Hexahydrats wird bis 77° verfolgt. Der F. des oktaedrischen Hexahydrats ist 78,8°. Bei ca. 77,4° schneidet die Kurve des Hexahydrats die des Bihydrats.

Die Kristalle des Tetrahydrats ähneln denen des Hexahydrats. Sein kryohydratischer Punkt ist —21°, sein Umwandlungspunkt in das Bihydrat 113,6°. Seine Löslichkeitskurve ist der des Hexahydrats parallel und liegt unterhalb jener. Der Unterschied der Löslichkeiten ist gering, und bei der langsamen Umwandlung des Hexahydrats kann man dies kaum als labil ansprechen.

Die Löslichkeitskurve des Bihydrats wird zwischen 77,4 und 120° bestimmt. Bei 158° wandelt es sich teilweise in das Monohydrat um. In zugeschmolzenen Röhren liegt der Umwandlungspunkt, dem höheren Druck entsprechend, tiefer. Das Monohydrat verliert erst bei ca. 220° nach vielen Stunden sein W. vollständig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 502—10. 19/11. 1905. Berlin. Wissenschaftl. Lab. ROSENHEIM.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Wyroubow und **A. Verneuil**, *Untersuchungen über die Chemie der seltenen Erden.* I. Teil. Diese Arbeit gibt einen Rückblick über eine Reihe früherer Ver-

öffentlichungen (cf. die Register der früheren Jahre) u. eine Vervollständigung d Unterss. I. Zunächst beschäftigen sich die Vff. mit einer Klassifikation der Sal typen und besprechen saure und basische Salze unter besonderer Berücksichtigu von Doppelsalzen, wie $Co_3Cy_{12}Ba_3$, $Ba(OH)_2 16H_2O$ u. des isomorphen $Co_3Cy_{12}Ba$ $BaCl_2 \cdot 16H_2O$, welche zur gleichen Kategorie wie $CaCl_2 3CaO, 16H_2O$ gehören, u deren gemeinsames Merkmal die Unbeständigkeit gegen W. ist. Eine zweite Kat gorie bilden die Salze der Metasäuren, wie $(SnO_2)_4 \cdot H_2O$, $(SO_3)_2 \cdot H_2O$, u. der Pyr säuren, $(SO_3)_2H_2O$, und z. B. Polychromsäure. Ihr gemeinsames Kennzeichen i die Zweibasigkeit. Entsprechend existieren auch Verbb., in denen mehrere Mo Base auf 1 Mol. S. kommen, wie in $(PbO)_2SO_3$, $(Fe_2O_3)_2SO_3$ oder $(PbO)_6N_2O$ $(PbO)_2N_2O_3$, $(PbO)_2N_2O_5$. Diese Auffassung der Salze hat durch Unterss. Fo RANDs eine Stütze gefunden, der die Existenz von basischen Verbb., wie $(ZnO)_4H_2$ $(CuO)_2H_2O$, $(PbO)_2H_2O$, nachgewiesen hat; diese haben sich als sehr beständig u als deutlich verschieden von den einfachen Verbb. erwiesen. Als letzte Kategor werden endlich die unmittelbar an die vorstehenden sich anschließenden Verb betrachtet, indem sie kondensierte Mol. enthalten, aber dadurch charakteristis verschieden sind, daß sie ohne Ausnahme der Klasse der Kolloide zugehören; s haben trotz der Menge ihres basischen Gehalts durchweg saure Rk. Sie geben na Ansicht der Vff. den Schlüssel zum Verständnis der ganzen Chemie der seltene Erden.

II. BÉCHAMP hat schon vor langer Zeit gezeigt, daß Fe_2O_3 sich in große Menge in $FeCl_3$-Lsg. auflöst. Die Vff. haben festgestellt, daß in einer dialysierte derartigen Lsg. das Verhältnis des Cl : Oxyd = 1,52 : 100, und daß, analog wi Fe_2O_3 : Cl = 14 : 1, auch eine Lsg. Fe_2O_3 : HNO_3 darstellbar ist. Wichtig ist abe der Umstand, daß niemals die S. durch Dialyse ganz zu beseitigen ist, und daß die Verb. von GRAHAM saure Rk. hat und durch SS. gefällt wird. Nur die erste Stufen dieser Verb. können ohne Verlust ihrer Löslichkeit trocken erhalten werden sie sind bei 100° noch stabil und verlieren nicht HCl, sind aber durch W. zersetz bar. Durch Mineralsäure tritt vorübergehend Fällung ein etc. Eine verd. Lsg von Fe_2Cl_6 wird beim Erhitzen durch Alkalisulfat fast völlig ihres Eisens beraubt ebenso wie die obigen Verbb. durch doppelte Umsetzung. Die in ihren Eigen schaften so wohl definierten Verbb. sind von BÉCHAMP als z. B. $Fe_2Cl_6 \cdot 5Fe_2O_3$ u $Fe_2Cl_6 \cdot 83Fe_2O_3$ angesprochen worden. Nach den Vff. ist diese Ansicht unhaltba bei Berücksichtigung der sauren Rk., ihrer zers. Wrkg. auf Carbonate, der latente Ggw. von Cl gegen $AgNO_3$. Andererseits scheint aber auch der Begriff der „Zus in variabeln Verhältnissen“ auf so gut definierte Verbb. unzulässig.

III. Die komplexen Verbb. sind auffällig den Estern gleich, in denen ebenfalls die Komponenten mit den gewöhnlichen Rkk. nicht nachweisbar sind. Wenn man die Chemie dieser Verbb. erfassen will, muß man sich von den alten Vorstellungen über SS., Basen, Salze frei machen u. daran denken, daß die anorganische Chemie durchaus nicht fundamental von der organischen verschieden ist, daß Verbb. zwischen organischen und anorganischen Stoffen existieren, und daß gewisse an organische Stoffe eine große Ähnlichkeit mit organischen haben. Die komplexen Verbb. sind merklich verschieden, teils SS. aus mehreren sauren Radikalen, teils Basen, wie Kobaltamine, teils Salze, wie grünes Chromsulfat oder die Oxychlorüre. Das grüne Chromsulfat vermag noch 1, 2, 3 Mol H_2SO_4 so zu binden, daß dessen Rkk. nicht mehr vorhanden sind, es verhält sich also ganz wie gewöhnlicher A. in Äthylschwefelsäure. Die Oxychlorüre und die zahlreichen Verbb. der seltenen Erden zeigen aber eine frappante Analogie mit den Estern der organischen Chemie. Der Unterschied gegen die eigentlichen Salze besteht darin, daß diese Träger der Elektrizität sein können, ihre Bestandteile nicht latent sind, und daß sie sich ohne Elimination von W. bilden müssen. $Fe_2(OH)_6$ kann, je nach den Bedingungen, A.

oder Base sein. An 2 Beispielen wird der mögliche Einwurf entkräftet, daſs nur Salze mit Konstitutionswasser obiger Bedingung entsprechen können, u. daſs viele Salze ohne Kristallwasser bekannt sind. Letztere sind eben keine wirklichen Salze mehr, sondern Ester. Diese Anschauungen sind geeignet, die wenig wahrscheinliche Ionentheorie überflüssig zu machen, und die Erscheinungen, welche sie erklären sollte, durch Annahme veresterter und verseifter Verbb. zu deuten. N. $Pt(OH)_4 4HCl$ muſs die Eigenschaft eines Salzes haben. Ein ähnlicher Stoff existiert nicht, weil, wie BLONDEL gezeigt hat, Pt-Hydroxyd ein Stoff mit gemischten Funktionen, nämlich 2 basischen und 2 sauren Hydroxylen, ist, gemäſs den basischen oder alkoh. Zuständen. Die n. Verbb. können nur dementsprechend sein: $Pt(OH)_2(OH)_2 \cdot 2HCl$, $Pt(OH)_2(OH)_2SO_4H_2$ oder $Pt(OH)_2 2KOH(HO)_2$. Alle Pt-Cl-Verbb. mit 4 Cl sind komplexe. Jede Einführung von Cl in das n. $Pt(OH)_2 \cdot (OH)_2 \cdot 2HCl$ hat eine Eliminierung von W. zur Folge. So ist z. B. der von NORTON und PIGEON erhaltene Stoff $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ kein Chlorür, sondern Pt-Tetrachlorsäure. $Pt(OH)_2Cl_2 2HCl \cdot 3H_2O$ in seiner Funktion vergleichbar mit Weinsäure. Es existiert z. B. davon das Salz $Pt(OH)_2Cl_2 \cdot ClAg$, u. man kann durch HCl den entsprechenden Säureester $PtCl_4 \cdot 2HCl$ herstellen. Mit der Deshydratation von $PtCl_4 \cdot 5H_2O$ ist eine Polymerisation zu Pt_nCl_{4n} verbunden, wie sie ähnlich bei Eisenoxyd und Thoroxyd zu beobachten ist. 2 Begriffe werden der C-Chemie entlehnt und in die Mineralchemie eingeführt, nämlich die Kondensation der Oxyde mit teilweiser Deshydratation, vergleichbar der einfachen Ätherbildung, u. die Kombination der Basen u. SS. unter Elimination von W. vergleichbar der zusammengesetzten Esterbildung. Hierdurch glauben die Vff., ihre Resultate in Zusammenhang bringen zu können.

IV. Die Frage nach der Gröſse des Mol. der seltenen Erden scheint den Vff. noch nicht endgültig beantwortet zu sein, da die Stützen zum Teil sehr hypothetisch sind. Hierzu rechnen die Vff. die Argumente, welche auf dem periodischen Systeme basieren, u. Siedepunkts- u. Leitfähigkeitsmessungen. Insonderheit scheinen ihnen die Resultate, welche MUTHMANN für Ce und La gewonnen, sehr anfechtbar, weil sie von subjektiver Schätzung abhängen. Auch die ernster zu nehmenden Begründungen durch die Tatsache des Zusammenkristallisierens von Bi_2O_3 mit $Mg(NO_3)_2$ u. H_2O einerseits, u. von den Nitraten der seltenen Erden mit $Mg(NO_3)_2$ und H_2O im selben Verhältnis, kann für die Dreiwertigkeit nicht ausschlaggebend sein, weil in anderen Fällen die Oxyde die alkal. Erden ersetzen können. Aus diesem und anderen Gründen ist der Isomorphismus kein chemisches Gesetz, sondern eine Erscheinung der Kristallisation, welche ganz der Molekularphysik angehört. Jedesmal, wenn 2 Kristallstrukturen analog sind, können sie sich in allen Verhältnissen mischen, gleichgültig welches die chemische Zus. der Stoffe ist, denen diese Kristalle gehören. Dieses Gesetz nach MITSCHERLICH in allgemeinster Form kann nichts über die Wertigkeit der Elemente aussagen, darüber kann nur die Chemie selbst Aufschluſs geben, die hauptsächlich in der Kenntnis der Funktionen besteht, welche jedes Oxyd beispielsweise unter den verschiedensten Bedingungen zeigen kann.

V. Monoxyde. Deren Hydroxyde sind immer basisch, niemals alkoh., und bilden keine komplexen Verbb. Aber die Monoxyde können durch Polymerisation saure Funktionen erlangen. Die Polymerisation kann nur in alkalischer Lsg. eintreten, in saurer Lsg. können sie nur gesättigte Verbb. geben. Bei Sesquioxyden können die Hydroxyde basische und alkoh. Funktionen haben, oder 4 basisch (alkoh.), 2 sauer sein, wie in $Al_2(OH)_3(KOH)_3(OH)_4$. Die Sesquioxyde polymerisieren sich leicht in saurer Lsg. zu ll. Verbb. (Eisenchlorüre) u. swl. Verbb. Die Dioxyde $M(OH)_2(OH)_2$ haben gemischte Funktionen, teils basisch, teils sauer. Alle Kombinationen der Dioxyde, welche mehr als 2 Atome Metalloid oder einatomiges Metall einschlieſsen, sind komplex. Die Dioxyde kondensieren sich, wie

die Sesquioxyde, sehr leicht in saurer Lsg. zu Metasäuren, welche, wie die Zinnverb., sowohl mit SS. als mit Basen zu ll., sehr stabilen Verbb. zusammentreten können, z. B. $M_6O_8(ONa)_2(OH)_2$ und $M_6O_8(OH)_2(OCl)_2$. Ihre Carbide sind sehr stabil.

VI. Unter Beachtung dieser und anderer hier nicht wiedergegebener Feststellungen finden die Vff., daſs die Zweiwertigkeit allen seltenen Erden ohne Ausnahme eigen ist.

VII. Nach ausschlieſslich chemischen Eigenschaften klassifizieren die Vff. die seltenen Erden folgendermaſsen:

1. Familie des Th.

2. Familie des Ce:	3. Familie des Y:
a) Ce, La, Pr b) Ne, Sa, Ga.	a) Y, Tb, Yb. b) Er.

Thorium. Die Vff. beschreiben hier die Trennungsverff. für Ce u. Th, wie sie schon in früheren Mitteilungen angegeben worden sind, etwas detaillierter unter Berücksichtigung der verschiedenen Mischungsverhältnisse. Sie diskutieren danach die Zus. der Th-Oxydsalze und glauben, daſs nur zweibasische Hydroxyle in der Verb. $Th_4(OH)_8(H_2O_2)_2(OH)_2$, entsprechend der Verb. $3(ThC_2O_4)ThCl_2 \cdot 10H_2O$ oder $Th_4O_7N_2O_5$, welche bei der Trennungsmethode in Betracht kommt, vorhanden sind. Eine Hypothese PISSARJEWSKIS über den gleichen Gegenstand halten sie für unwahrscheinlich, weil sie auf einem analytischen Fehler basiert.

Metaoxyd. Diese O-Verb. des Th ist früher für ein besonderes Element gehalten worden. Wurde dieser Irrtum auch später aufgeklärt, so hat doch niemand die Analogie dieser Verb. mit den Eisenverbb. BÉCHAMPS u. ihre komplexe Natur erkannt. Die Vff. bemühten sich mit Erfolg, die Bedingungen ihrer B. festzulegen. Vgl. dazu das Original. Sie ist körnig, durchsichtig, weiſs, ll. in W., nur in konz. Lsg. opaleszierend, trotz geringem Gehalt an Cl von saurer Rk., reagiert nicht mit $AgNO_3$, wird dagegen durch sehr verd. H_2SO_4 oder neutrales Sulfat gefällt. Die Verb. ist ein typisches Kolloid, geht nicht durch Membranen, verliert aber langsam seinen Cl-Gehalt als HCl, wobei sie immer l. bleibt, bis auf einen nicht zu beseitigenden Rest. Nach der Analyse ist das Verhältnis in der Zus. $ThO : Cl : H_2O$ sehr verschieden. Bei Innehaltung bestimmter, im Original angegebener Versuchsbedingungen konnte eine Verb. mit Maximalchlorgehalt gefunden werden, welche konstant der Zus. $Th_{16}O_7(OH)_{16}Cl_2 \cdot 2ClH$ entsprach, entsprechend der Zus. des zugehörigen Oxyds $Th_{16}O_7(OH)_{16}(OH)_2$. Diese Formeln zeigen die Beziehungen zu den Metaverbb. des Eisens, die im Original erschöpfender behandelt werden, ebenso wie die Bemerkungen über den Mechanismus der Kondensation. Die Cl-Verb. des Metathoroxyds kann durch Behandlung mit HNO_3 in Nitrat u. durch Behandlung mit verd. H_2SO_4 oder anderen SS. in die entsprechenden Salze umgewandelt werden, z. B. $Th_{16}O_7(OH)_{16} \cdot H_2SO_4$.

Das Thoroxyd unterscheidet sich von den Monoxyden anderer seltener Erden dadurch, daſs sein Polymeres in Berührung mit SS. nach B. einer komplexen Verb. sehr stabil ist. Die Stabilität der anderen seltenen Erden ist dem Grade nach sehr wechselnd, z. B. geht die Metaverb. des Er schnell in die n. über. Viel verschiedener sind die Unterschiede in den Peroxyden, welche durch H_2O_2 in saurer Lsg. entstehen. (Ann. Chim. Phys. [8] **6**. 441—507. Dez. 1905.) MEUSSER.

Ernst Wolff, *Lanthanspektrum*. Vf. untersuchte sehr sorgfältig das Spektrum zweier Lanthanpräparate, die aus verschiedenen Laboratorien stammten, und zwar von Lanthanoxyd und -oxalat. Beide Spektren waren identisch, die Präparate also gleich rein. Die photographische Aufnahme erfolgte mittels der KRUPPschen Gitteraufstellung und eines ROWLANDschen Konkavgitters von 6,6 m Krümmungsindizes und 16 000 Linien pro Zoll; das Lanthanpräparat wurde in den Kohlenbogen gebracht. Die ausführliche Tabelle enthält die beobachteten Linien zwischen 2477

und 5762, ihre relativen Intensitäten in empirischen Einheiten von 1—10 u. einen Vergleich mit den Angaben früherer Forscher. Schliefslich wird noch das Bandenspektrum des Lanthans angegeben. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 3. 395—402. Dez. [13/11. 1905]. Bonn. Physik. Inst. der Univ.)
SACKUR.

Camille Matignon, *Die Samariumsulfate.* Wird neutrales Samariumsulfat zusammen mit einem Überschufs von H_2SO_4 auf ca. 200° erhitzt, so hinterbleibt ein aus feinen Nadeln bestehender Rückstand, das saure Sulfat, $Sm(HSO_4)_3$ oder $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2SO_4$. Das gleiche Salz kristallisiert aus einer Lsg. des neutralen Sulfats in sd. H_2SO_4 beim Erkalten aus. Beim Glühen entweicht H_2SO_4 unter Rückbildung des neutralen Sulfats. Letzteres geht beim Erhitzen auf 1000° in das basische Sulfat, $Sm_2O_2SO_2$ oder $(SmO)_2SO_4$, amorphes, schwach gelbliches Pulver, unl. in W. und verd. k. H_2SO_4, über. Das basische Sulfat ist innerhalb eines ziemlich weiten Temperaturintervalls beständig. — Die Umwandlung des neutralen Sulfats in das basische Salz ist ein ausgezeichneter Weg zur Best. des At.-Gew.; Vf. fand den Wert 150,6 (O = 16). — Auf Grund thermochemischer Unterss. berechnet Vf. eine Differenz von 73° zwischen den Zersetzungstemperaturen des neutralen Neodym- und Samariumsulfats. Diese Eigenschaft liefse sich eventuell für eine systematische Analyse eines Sulfatgemisches verwerten, der sich eine Trennung auf Grund der Löslichkeit der neutralen und der Unlöslichkeit der basischen Sulfate anschliefsen würde. In der Tat fand Vf. bei einem vorläufigen Vers., dafs sich das Neodymsulfat bereits bei 840° zers., während das Lanthansulfat bei dieser Temperatur noch beständig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1230 bis 1232. [26/12.* 1905.].)
DÜSTERBEHN.

G. Urbain, *Über das Victorium und die ultraviolette Phosphoreszenz des Gadoliniums.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 521; C. **1905**. II. 1222). Ohne Zweifel tritt die Phosphoreszenz hauptsächlich in Gemischen auf, wo gewisse Körper in Spuren als Phosphoreszenzerreger wirken, die grofse M. der Substanz aber Verdünnungsmittel ist. Im allgemeinen ist der Erreger (Mn, Sm, Eu, Tb etc.) in reinem Zustande nicht oder nur äufserst schwach phosphoreszierend, ebenso das Verdünnungsmittel, wie Ca, Al, Gd, Y etc. Die Posphoreszenz ist im vorliegenden Fall eine Eigenschaft des Atoms. Die Erreger besitzen im allgemeinen Absorptionsspektren, die Verdünnungsmittel gewöhnlich keine, wenigstens, wie beim Gadolinium, nicht in dem Teil des Spektrums, wo die Phosphoreszenz der Erreger auftritt. W. CROOKES, der im Ultraviolett des Gadoliniumspektrums eine schwache Phosphoreszenz beobachtet hat, schrieb diese einem neuen Element, dem Victorium zu. Nach Ansicht des Vfs. ist diese ultraviolette Phosphoreszenz aber eine charakteristische Eigenschaft des Gadoliniumspektrums selbst. Mischt man nämlich eine geringe Menge von Gadoliniumerde mit viel Kalk, so werden die Phosphoreszenzbänder des Ultraviolett nicht schwächer, sondern stärker. Die von W. CROOKES Victorium genannte Substanz dürfte daher ein gadoliniumhaltiges Gemisch sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 954—58. [4/12.* 1905].)
DÜSTERBEHN.

H. Baubigny, *Über das salzbildende Oxyd des Nickels.* BELLUCCI u. CLAVARI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 234; C. **1905**. II. 1156) haben aus ihren Unterss. über das Nickeloxyd gefolgert, dafs das Ni nur ein höheres Oxyd, das NiO_2 bildet, und dafs das Sesquioxyd, Ni_2O_3, und das salzbildende Oxyd, Ni_3O_4, lediglich Gemische von NiO und NiO_2 seien und daher aus der Literatur gestrichen werden sollten. Vf., der das Oxyd Ni_3O_4 zuerst (C. r. d. l'Acad. des sciences **87**. 1082) dargestellt hat, tritt dieser Schlufsfolgerung, soweit sie das erwähnte Oxyd betrifft, entgegen. Erhitzt man $NiCl_2$ in einem O-Strom auf 350—400°, so hinter-

bleiben stets Oktaeder von der Zus. Ni_3O_4. Von den auf die gleiche Weise erhältlichen Verbb. des Fe, Mn und Co unterscheidet sich das Ni_3O_4 nur dadurch, daſs es durch höhere Temperaturen in das Oxyd verwandelt wird, ohne daſs seine Rückverwandlung möglich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1232—33. [26/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

A. Debierne, *Über einige Eigenschaften des Aktiniums.* GODLEWSKI hat (Anz. Akad. Wiss. Krakau **1905**. 265; Philos. Mag. [6] **10**. 35; C. **1905**. II. 207. 449) die Zerfallsstufen des Aktiniums dargelegt: Aktinium ⟶ Aktinium X (10,2 Tage) ⟶ Emanation (3,7 Sek.) ⟶ Aktinium A (36 Min.) ⟶ Aktinium B (1,5 Min.) ⟶ Aktinium C. Die in Klammern beigesetzten Zahlen sind die Halbwerte. Vf. macht in Bezug auf manche Punkte der Genealogie des Aktiniums Prioritätsansprüche, speziell beim Aktinium X. Vf. hat (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 383; C. **1905**. II. 882) stets He und kleine Mengen von Ra-Emanation in den Aktiniumpräparaten gefunden, die beide kaum von einer Verunreinigung durch Ra stammen können. Unabhängig von GODLEWSKI und auf anderem Wege hat Vf. gezeigt, daſs die β-Strahlen von Aktinium homogen sind. — Vf. wendet sich schlieſslich gegen MARCKWALDs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2264; C. **1905**. II. 449) Behauptung, daſs das nicht emanierende Emanium die Muttersubstanz des Aktiniums sei. Die GIESELsche Substanz „Emanium" ist mit dem Aktinium identisch; der Name Aktinium muſs der Muttersubstanz vorbehalten bleiben. (Physikalische Ztschr. **7**. 14—16. 1/1. 1906. [19/11. 1905.] Paris. Phys.-chem. Lab. Sorbonne.) W. A. ROTH-Berlin.

F. O. Doeltz, *Versuche über das Verhalten eines Gemenges von Bleisulfid und Calciumsulfat beim Erhitzen.* Nach A. D. CARMICHAEL (englisches Patent 17580, 30/1. 1902) soll sich ein Gemenge von PbS und $CaSO_4$ beim Erhitzen auf dunkle Rotglut (ca. 400°) umsetzen zu $PbSO_4$ u. CaS. Schon die thermochemischen Daten (algebraische Summe des Prozesses = — 28,0 Kalorien) sprechen wenig für die Wahrscheinlichkeit dieser Umsetzung, und aus angestellten, im Original beschriebenen Verss. der Einw. von zerstoſsenem Bleiglanz auf gebranntes Gipspulver bei verschiedenen Temperaturen im CO_2- oder N-Strom schlieſst Vf., daſs die Rk. $PbS + CaSO_4 = PbSO_4 + CaS$ nicht eintritt, daſs vielmehr, wenn *Bleisulfat* u. *Calciumsulfid* zusammentreffen, die Neigung besteht, PbS und $CaSO_4$ zu bilden. Ebenso entsteht aus *Bleisulfat und Natriumsulfid* schon beim Zusammenreiben im Mörser Bleisulfid und Na_2SO_4. Wenn beim Erhitzen von PbS und Gips an der Luft doch neben PbO $PbSO_4$ sich bildet, so ist das auf die Einw. von Kontaktschwefelsäure auf PbO ($PbO + SO_2 + O = PbSO_4$) zurückzuführen, ein Vorgang, der beim Rösten von Bleiglanz regelmäſsig eintritt, aber durch die Ggw. von Gips nicht chemisch beeinfluſst wird. (Metallurgie **2**. Heft 19. 4 S. Sep. vom Vf. Clausthal. Bergakademie.) BLOCH.

M. Petrowa, *Über die Oberflächenspannung des festen Quecksilbers.* Vf. versuchte, aus der Krümmung photographisch aufgenommener flüssiger und erstarrter Quecksilbertropfen die Oberflächenspannung des festen Hg zu bestimmen. Leider gelang es ihr nicht, einen meſsbaren Krümmungsunterschied festzustellen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. Physikalischer Teil. 203—6. 26/11. 1905. Petersburg.) v. ZAWIDZKI.

A. Duboin, *Über zwei Lithiumjodmerkurate.* Die kürzlich (C. r. **141**. 386; C. **1905**. II. 882) beschriebene gesättigte Jodlithium-Quecksilberjodidlsg. schied durch Abkühlung während der Monate August, September und Oktober neben HgJ_2 groſse, stark hygroskopische Nadeln von der Zus. $2LiJ \cdot HgJ_2 \cdot 6H_2O$ ab, D^0 3,26, ll. in den Alkoholen, Glycerin, Aldehyd, Aceton, rauchender Ameisensäure, Eg., Essigester,

Oxalester, Ä. etc., schwerer in Nitrobenzol, unl. in Bzl. und Jodmethyl, schm. z. T. in Äthylenbromid und Chlf., wobei sich die ausgeschiedenen Tröpfchen in der ersten Fl. mit der Zeit lösen, in der letzteren dagegen nicht; W. zers. die Verb. Die Mutterlauge lieferte infolge weiterer Abkühlung um etwa 8° grofse, auf der Oberfläche der Fl. schwimmende Prismen, die bereits in der Handwärme und unter dem Druck der Pincette wieder schm. und äufserst zerfliefslich sind. Die Zus. entspricht der Formel $2LiJ \cdot HgJ_2 \cdot 8H_2O$; $D^0 \cdot 2{,}95$, zeigen in Bezug auf Löslichkeit nur geringe Unterschiede gegenüber der ersteren Verb. Mit Ä. tritt eine geringe Trübung ein, in Nitrobenzol sind die Kristalle nahezu unl., in Äthylenbromid schm. sie, ohne dafs sich die Tröpfchen späterhin lösen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1015—18. [11/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

Edwin Roy Watson, *Silberdioxyd und Silberperoxynitrat.* Ein schwarzes kristallinisches Prod., das bei der Elektrolyse einer wss. $AgNO_3$-Lsg. an der Anode entsteht, wurde von RITTER als Silberdioxyd, Ag_2O_2, angesprochen. Diese Ansicht wurde später als falsch erwiesen und verschiedene widersprechende Formeln für das Prod. vorgeschlagen. Vf. hat das bei verschiedenen Stromstärken und -dichten, und aus Lsgg. verschiedener Konzentration entstehende Prod. untersucht. Er kommt zu dem Resultat, dafs nicht eine Mischung, sondern eine definierte chemische *Verb.* $Ag_7O_{11}N$ vorliegt. Die Substanz wird durch Hitze, sowie durch Einw. von W. und organischer Substanz (z. B. Filterpapier) zers., woraus sich die Abweichungen früherer Forscher erklären. Mit W. zers. sich das *„Silberperoxynitrat"* nach der Gleichung: $Ag_7O_{11}N = AgNO_3 + 3Ag_2O_2 + O_2$. — *Silberdioxyd* ist ein grauschwarzes Pulver (D. 7,44) das auf 100° ohne Zers. erhitzt werden kann. Bei höherer Temperatur zers. es sich in seine Elemente. Es löst sich in h. verd. H_2SO_4 nach der Gleichung: $2Ag_2O_2 + H_2SO_4 = 2Ag_2SO_4 + 2H_2O + O_2$. Gegen Ammoniak verhält es sich nach der Gleichung:

$$6Ag_2O_2 + 2NH_3 = 3Ag_4O_3 + N_2 + 3H_2O.$$

Sowohl das Dioxyd als das Peroxynitrat lösen sich in kalter konz. HNO_3 mit intensiv brauner Farbe, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erhitzen schneller verschwindet. Nach dem Verhalten bei Zers. entsteht vielleicht eine Verb. $Ag_4(NO_3)_8$ oder $Ag_2(NO_4)_2$. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 297—98. 15/12. 1905.) POSNER.

Prafulla Chandra Rây und **Atul Chandra Gañguli**, *Die Konstitution der Nitrite.* I. Teil. *Zwei Formen des Silbernitrits.* Es wird allgemein angenommen, dafs Silbernitrit die Konstitution $Ag \cdot NO_2$ u. nicht $AgO \cdot NO$ hat (DIVERS, J. Chem. Soc. London **43**. 455; **47**. 205). Nur REYNOLDS (J. Chem. Soc. London **83**. 643) scheint die Ansicht ausgesprochen zu haben, dafs isomere Metallnitrite von beiden Typen existieren, die merkbare Tautomerie zeigen. Einer der Verfasser hat früher (J. Chem. Soc. London **83**. 491; C. **1903**. I. 1294) auf die grofse Analogie zwischen Quecksilber- und Silbernitrit hingewiesen, sowie gezeigt, dafs ersteres unter der Einwirkung von Hitze sich den beiden Formeln $HgNO_2$ und $HgONO$ entsprechend verhält. Diesen Doppelcharakter glauben die Vff. jetzt auch für das Silbernitrit nachgewiesen zu haben und beschreiben die beiden Formen als α- und β-Verb. (vgl. jedoch das folgende Ref.). — *α-Silbernitrit* entsteht durch doppelte Umsetzung von $AgNO_3$ und $NaNO_2$ in Lsg. Der Nd. wird mit k. W. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Die Unters. erfolgte nach der früher beschriebenen Methode (J. Chem. Soc. London **87**. 180; C. **1905**. I. 996). Beim Erhitzen auf 220—250° zers. sich das Salz, indem es schm., nach der Gleichung:

$$2Ag \cdot NO_2 = 2Ag + N_2O_4.$$

Das entstehende Silber bewirkt dann teilweise die Nebenrk.:

$$Ag + N_2O_4 = AgNO_3 + NO.$$

β-Silbernitrit. Kristallisiert man das α-Nitrit aus sd. W. um, so erhält man aus der Mutterlauge bei längerem Stehen Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 200 bis 250° anders verhalten als das ursprüngliche Salz. Die Substanz schm. nicht und entwickelt nur sehr wenig rote Dämpfe von N_2O_4, dagegen etwas Sauerstoff. Der Rückstand bestand aus reinem Silber. Die Zers. muſs also nach der Gleichung: $AgONO = Ag + O + NO$ stattgefunden haben. Infolge der schnellen Entfernung der Gase soll ein Teil des Sauerstoffs verhindert worden sein, sich mit dem NO zu verbinden. Eine exakte Trennung der beiden Formen läſst sich nicht erreichen. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 278—81. 15/12. 1905.) POSNER.

Edward Divers, *Die beim Erhitzen von Silbernitrit entstehenden Produkte.* Vf. wendet sich gegen die von RÂY u. GAÑGULI (s. vorstehend. Ref.) aus ihren Experimenten gezogenen Schluſsfolgerungen. Die Verschiedenheit des Verhaltens beider Proben erklärt sich nach seiner Meinung völlig aus der verschieden feinen Verteilung der Proben. Beide sind identisch, aber erstere (α) durch schnelle Kristallisation ein Pulver, letztere (β) durch langsame Ausscheidung lange Nadeln. Im ersteren Falle bleiben die Gase infolge der feineren Verteilung länger mit dem erhitzten Silber in Berührung, und dadurch entstehen NO u. $AgNO_3$. Beide Proben schmelzen nicht, sondern zers. sich bei 160°, nur das im ersteren Falle gebildete Nitrat schmilzt. Das Auftreten von Sauerstoff bestätigt nur die Resultate RASCHIGs (Z. f. angew. Ch. **18**. 1281; C. **1905**. I. 932) über die Vereinigung von NO und O_2. Silbernitrit zers. sich stets zu $Ag + O + NO$, indem primär wahrscheinlich Sauerstoff und Hyponitrit entsteht. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 281—84. 15/12. 1905.) POSNER.

Henri Moissan, *Über die Destillation von Gold, von Gold-Kupfer und Gold-Zinnlegierungen und über eine neue Darstellung von Cassius Purpur.* In analoger Weise wie beim Kupfer (S. 125) hat Vf. die Dest. des Au und seiner Legierungen studiert und folgendes gefunden. Gold destilliert mit Leichtigkeit im elektrischen Ofen; sein Kp. liegt über dem des Cu und unter dem des CaO. Durch Kondensation des Golddampfes auf einer k. Röhre erhält man fadenförmiges Gold und kleine, mkr. Kristalle. Die Eigenschaften dieses Goldes stimmen mit denjenigen von Goldpulver überein. In den Legierungen von Au und Cu, bezw. von Au und Sn destillieren Cu und Sn vor dem Au. Bei der Dest. der Gold-Zinnlegierung erhält man auf trockenem Wege Cassius Purpur. Diese Bildungsweise ist eine allgemein gültige und ermöglicht, derartige Purpurfarben mit verschiedenen Oxyden, wie SiO_2, ZrO_2, MgO, CaO, Al_2O_3, darzustellen. Sd. Gold vermag Kohlenstoff zu lösen, der beim Erkalten des Au als Graphit auskristallisiert. Da Gold im Vakuum bei 1070° Dämpfe zu entw. beginnt und bei 1800° sd., so dürfte unter Zugrundelegung der von KRAFFT und BERGFELD gefundenen Gesetzmäſsigkeit zwischen dem Kp. im Vakuum u. unter n. Druck der Kp_{760}. des Au bei 2530° liegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 977—83. [11/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Über die Auflösung von Platin durch Schwefelsäure.* (Vgl. S. 126). Platinblech von 10—20 μ Dicke wird in der Hitze in einer Platin oder Porzellanschale von konz. H_2SO_4 nur sehr schwach angegriffen, dagegen verliert, wenn die Einw. in einem Kolben vor sich geht, das Blech pro qdm in einer Stunde etwa 0,01 g. Dieser Unterschied in der Wrkg. der H_2SO_4 rührt nur von der Temperatur her, die in der offenen Schale höchstens 250—270°, im Kolben aber den Kp. der H_2SO_4, nämlich 338° erreicht. Bei 350—355° (50 g H_2SO_4 + 10 g K_2SO_4) be-

trägt der Verlust des Platinbleches pro qdm 0,04—0,05 g, bei 365—370° (50 g H_2SO_4 + 20 g K_2SO_4) 0,12—0,13 g in der Stunde. Absolut reine, auf Brucin nicht reagierende H_2SO_4 wirkt auf Platinblech ebenso stark ein, wie 0,1 % und mehr HNO_3 enthaltende H_2SO_4. Die Ggw. von NH_4Cl verzögert dagegen die Wrkg. der H_2SO_4 merklich in der Weise, daſs bei 338° nach einer geringen Auflösung des Metalles das Gewicht desselben sich so lange nicht weiter ändert, als noch einige mg NH_3 vorhanden sind. — 1 g Platinschwamm, gewonnen durch Glühen von Anilin-, Chinin- und Ammoniumchlorplatinat, verlor durch sd. H_2SO_4 in der ersten Stunde 0,03, 0,033 bezw. 0,033 g, woraus sich die Oberfläche dieser Sorten Platinschwamm auf nicht mehr als 3—4 qdm pro g bei einer Dicke von 2 μ berechnet. Ist umgekehrt die katalytische Wrkg. des Pt eine Erscheinung der Oberflächen, so ist, wie dies auch zutrifft, die Form des Platinschwammes nicht immer notwendig.

Die Einw. der H_2SO_4 auf das Pt verläuft in folgendem Sinne:

$$4H_2SO_4 + Pt = Pt(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O.$$

In Übereinstimmung mit den Bestst. der SO_2 müſsten sich etwa 5 % mehr Pt lösen, als der obigen Gleichung entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1013—15. [11/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

N. Kurnakow und **N. Stepanow**, *Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 668—82. — C. **1905**. II. 959.) v. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

Paul Sabatier, *Die Metallfermente in der organischen Chemie.* Vf. behandelt in seinem Vortrage, gehalten am 7. Sept. 1905 zu Lüttich, den allgemeinen Begriff eines Fermentes, den Fermentcharakter bei den Metallen, die Anwendung der Metallfermente bei organischen Synthesen und die Analogien zwischen den verschiedenen Metallen und den lebenden Fermenten. Über den Gegenstand selbst ist bereits im C. a. a. O. ausführlich berichtet worden. Vgl. u. a. C. **1905**. I. 1004 und 1317. (Revue générale de Chimie pure et appl. **8**. 381—87. [24/12. 1905].) DÜSTERBEHN.

A. Lidow u. **M. Kusnezow**, *Über das Verhalten von gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu glühendem Magnesium.* In Analogie mit dem Ammoniak, das durch glühendes Mg leicht unter Ausscheidung von Wasserstoff zerlegt wird (vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 1244; C. **1904**. I. 1124), versuchten die Vff. die Zers. von gasförmigen KW-stoffen. Die Verss. wurden in Kaliglasröhrchen vorgenommen, welche in der Mitte verbreitert waren und einen Inhalt von 1—2 ccm hatten. Die mit gepulvertem Mg gefüllten Röhrchen wurden mit trockenem Wasserstoff gewaschen, geglüht, gewogen, mit dem Kohlenwasserstoff in ausgemessener Menge bei Rotglut behandelt, und nach dem Erkalten wieder gewogen. Die Gewichtszunahme der Röhren gab den Gehalt an Kohlenstoff annähernd an, da die untersuchten KW-stoffe, *Methan*, *Äthan*, *Äthylen*, *Acetylen*, sich bis auf etwa 5 % unter Wasserstoffausscheidung zersetzten. — Als Hilfsapparate dienten 2 Büretten mit Quecksilberfüllung. In der einen wurde das zu untersuchende Gas vor dem Glühversuch gemessen und alsdann durch das glühende Röhrchen in die zweite Bürette hinübergesogen; die letzte Operation muſste einige Male wiederholt werden. Zum Schluſs wurde die Menge des Gases wieder gemessen. — Das zu den Verss. verwendete Acetylen erhielten die Vff. aus Calciumcarbid, die anderen KW-stoffe aus den entsprechenden Halogenverbb. Obgleich die Zersetzungsrk. nicht quantitativ verläuft, kann sie doch zur qualitativen Bestimmung der KW-stoffe ihrer Einfachheit wegen

dienen, denn die einzelnen Verbb. unterscheiden sich in Bezug auf die Menge des Kohlenstoffs und das Wasserstoffvolumen bedeutend voneinander, wie die folgende Tabelle zeigt:

		Methan	Äthan	Propan	Äthylen	Propylen	Acetylen
100 ccm enthalten	mg C	53,9	107,3	160,8	107,2	166,1	107,5
	ccm H	201,9	300,4	399,2	199,8	309,1	100,0

Die vorstehende Arbeitsmethode wird von den Vff. zur Unters. von Generatorgas, Wassergas, Hochofengasen etc. vorgeschlagen. Man entfernt zunächst durch die üblichen Lösungsmittel CO_2, CO u. O; es verbleiben alsdann noch N, H und ein Gemisch von KW-stoffen. Durch Glühen mit Mg bestimmt man hierauf den Gesamtgehalt an Wasserstoff, während die Gewichtszunahme des Magnesiumglasröhrchens die Summe von C und N angibt, welche sich im gasförmigen Zustand befand. Der N kann dann leicht im Rückstand des Röhrchens unter Benutzung des KJELDAHLschen Apparates bestimmt werden, während sich der C aus der Differenz ermitteln läßt.

Wesentlich für das Gelingen der neuen Methode ist die Trockenheit des gefüllten Röhrchens und des zu untersuchenden Gases. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 940—43. 26/11. 1905.) LUTZ.

H. G. Denham, *Die Verbrennungstemperatur von Methan bei Gegenwart von Palladiumasbest.* Vf. hat Verss. gemacht, um festzustellen, bis zu welchem Betrage Methan verbrannt wird, wenn es mit Sauerstoff über Palladiumasbest geleitet wird. Das CH_4 wurde nach der Methode von PARKER u. TRIBE aus reinem Methyljodid 99%ig hergestellt, der Sauerstoff elektrolytisch gewonnen u. durch Überleiten über erhitzten Pd-Asbest von Spuren H_2 befreit, als Heizbad, in dem das Gas durch eine mit Pd-Asbest gefüllte Röhre zirkulierend zur Verbrennung gebracht wurde, diente ein schwer eisernes Gefäß, das geschmolzenes Blei enthielt und mit Asbest bedeckt war. Die Unterss. führten zu folgenden Schlüssen: 1. Die Verbrennungstemperatur von praktisch reinem Methan u. Sauerstoff liegt zwischen 514 u. 546°. 2. Ein Anwachsen der Geschwindigkeit, mit der das Gas durch die Röhre zieht, scheint auch ein bestimmtes Anwachsen in der Verbrennungstemperatur zu verursachen. 3. Eine Veränderung in den Gasvoluminas hat Einfluß auf die Temperatur und sucht sie über die hinauszusteigern, die bei der Verbrennung eines idealen Gasgemisches beobachtet worden ist. 4. Die Zufügung von Wasserstoff, selbst in großen Mengen, läßt das Methan nicht bei niedrigerer Temperatur verbrennen. Demnach wird die gewöhnliche Methode der fraktionierten H_2-Verbrennung zuverlässige Werte geben, wenn die Temperatur nicht über 500—550° steigt. 5. Die katalytische Wrkg. des Metalles scheint nicht von oberflächlicher Oxydation herzurühren. 6. Sorgfältig präpariertes Palladiumasbest gibt bei solcher Verbrennung gleichmäßige Resultate. 7. In keinem Falle ist einigermaßen angenähert vollkommene Verbrennung beobachtet worden, obgleich das Gas bisweilen über seiner Verbrennungstemperatur war. Bei 580—595° sind ungefähr 4% Methan verbrannt. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1202 bis 1205. 15/12. [4/12.*] 1905. London.) LEIMBACH.

M. Konowalow, *Über ein neues isomeres Heptan — das symmetrische Tetramethylpropan.* Als Ausgangsmaterial diente das nach GRIGNARD aus Magnesiumisobutylbromid und Aceton in äth. Lsg. dargestellte *Dimethylisobutylcarbinol*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, vom $Kp_{742,5}$. 131°; D^0_0. 0,8300; $D^{15,8}_0$. 0,8187; $n_D^{15,8}$ = 1,42175. Ausbeute: 53% der Theorie. — Das Carbinol wurde durch Erhitzen mit

Jodwasserstoffsäure in Ggw. von rotem Phosphor (11 Stdn. auf 200°) in das *symm. Tetramethylpropan*, $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2$, übergeführt. Aus 132 g A. wurden derart 94 g roher KW-stoff erhalten. Kp_{749}. 83—84°; D^0_0. 0,7022; D^{22}_0. 0,6879; n_D^{22} = 1,38477. Das Verhalten dieser Verb. zu Salpetersäure soll im Anschluſs an andere Arbeiten studiert werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 910—11. 26/11. [19/5.] 1905. Kiew. Lab. d. Polyt. Inst.) LUTZ.

S. Pogorzelski, *Über das Diisobutenyltetrabromid.* Während das Caprylidentetrabromid, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ (RUBIEN, LIEBIGS Ann. **142**. 299), und das Diisocrotyltetrabromid, $(CH_3)_2 : CBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CBr : (CH_3)_2$ (PRZIBYTEK, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20**. 507), ölige Fll. sind, konnte der Vf. durch Anlagerung von Brom an Diisobutenyl ein kristallinisches Tetrabromid erhalten. Zur Darst. desselben fügt man zum KW-stoff vom Kp. 113—114° unter Kühlung tropfenweise eine Lsg. von Brom in Ä. bis zur bleibenden Färbung. — Das gewonnene Prod. stellt ein Gemisch mehrerer isomerer Tetrabromide derselben Zus. vor. Zunächst ist ein fl. Isomeres zu beobachten, welches bislang nicht näher untersucht und durch Abpressen zwischen Filtrierpapier von den kristallinischen Prodd. getrennt wurde. Der Rückstand wurde einer fraktionierten Kristallisation aus Ä. unterworfen. Die monoklinen (KASCHINSKI) Kristalle der ersten Fraktion haben einen F. 100°; l. in A., Ä., Lg., Bzl., Chlf. Die blättchenförmigen Kristalle der letzten Fraktion lösen sich in denselben Solvenzien wie die der ersten Fraktion, zeigen aber nicht die schöne Ausbildung derselben und eignen sich nicht zur kristallographischen Unters.; F. 95—97°. — Es konnte vorläufig noch nicht entschieden werden, ob die beiden Prodd. zwei (etwa dimorphe) Modifikationen des *Diisobutenyltetrabromids*, $\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr\!<\!\!\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_3 \end{matrix}$, oder zwei verschiedene Tetrabromide, welche zwei strukturisomeren KW-stoffen entsprächen, wären. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 809—14. 26/11. [Mai] 1905. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

S. Pogorzelski, *Über die Einwirkung von Jod auf Isobutylen.* Bringt man Jod zur Einw. auf Isobutylen unter Bedingungen, welche denen analog sind, die Vf. für die Einw. von Chlor (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 1129; C. **1905**. I. 667) u. Brom (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 1486; C. **1905**. I. 797) auf Isobutylen festlegte, so erhält man keine jodhaltigen Reaktionsprodd. Es resultieren nur zwei sauerstoffhaltende Verbb., *α-Isobutylenoxyd* und *Trimethylcarbinol*. — Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs man bei gewöhnlicher Temperatur Isobutylen in eine Lsg. von Jod in wss. Jodkalium leitete; hierbei zeigte es sich, daſs die Absorptionsfähigkeit dieser Lsg. für den KW-stoff unbegrenzt ist, und daſs das Jod nur die Rolle eines Katalysators bei der Rk. spielt. Aldehyd entsteht, besonderen Verss. gemäſs, nicht.

Die B. der beiden Reaktionsprodd. erklärt der Vf. auf zweierlei Weise. Erstens kann durch Anlagerung von Jod, darauffolgende Einw. von W. und zweimalige Abspaltung von Jodwasserstoff α-Isobutylenoxyd entstehen:

$$(CH_3)_2 : C : CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2 : CJ \cdot CH_2J \longrightarrow (CH_3)_2 : C(OH) \cdot CH_2J \longrightarrow (CH_3)_2 : C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix}$$

Zweitens kann dasselbe Oxyd entstehen, wenn man zunächst durch Hydrolyse des Jods die B. von unterjodiger S. und Jodwasserstoff annimmt; die erstere gäbe dann mit dem KW-stoff das Jodhydrin und dieses unter Jodwasserstoffabspaltung das α-Oxyd:

$$J_2 + H_2O = HJ + HJO;$$

$$(CH_3)_2:C:CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2:C(OH)\cdot CH_2J \longrightarrow (CH_3)_2:C\underset{O}{<}CH_2.$$

In beiden Fällen entstehen zwei Moleküle HJ auf ein Molekül Oxyd. Die ersteren geben Anlafs zur B. entsprechender MM. von tertiärem Jodid (Zwischenprod.) und weiterhin von tertiärem A. Derselbe mufs also gegenüber dem α-Oxyd in der Hauptmenge entstehen. Diese Überlegung wird durch die Erfahrung bestätigt. Man kann sogar die Einw. von Jod auf Isobutylen als gute Darstellungsmethode für Trimethylcarbinol benutzen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 814—18. 26/11. [Mai] 1905. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

Arthur William Crossley u. **Nora Renouf**, *Die vermeintliche Identität von Dihydrolaurolen und Dihydroisolaurolen mit 1,1-Dimethylhexahydrobensol.* Die Vff. haben *Dihydrolaurolen* und *Dihydroisolaurolen* nach den Angaben von ZELINSKI und LEPESCHKIN (LIEBIGs Ann. **319**. 303; C. **1902**. I. 349) dargestellt und diese KW-stoffe genau mit *1,1-Dimethylhexahydrobensol* verglichen (J. Chem. Soc. London **87**. 1488; C. **1905**. I. 244). Entgegen der Vermutung der genannten Forscher zeigt sich, dafs diese Substanzen nicht identisch sind. Die Konstitution des *Dihydrolaurolens* ist noch zweifelhaft, während die des *Dihydroisolaurolens* als *1,1,2-Trimethylcyklopentan* nachgewiesen werden konnte. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 303. 4/1.) POSNER.

J. L. Hamonet, *Synthesen in der Reihe des symmetrischen Heptantriols-1,4,7.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 975; C. **1904**. I. 1440.) Läfst man tropfenweise 1 Mol. Ameisensäureäthylester auf 2 Mol. des Mg-Derivats des Jodmethoxypropans-1,3, $CH_3O\cdot(CH_2)_3\cdot MgJ$, einwirken, so erhält man neben unverändertem Jodmethoxypropan, etwas Hexandioldimethyläther-1,6, $CH_3O\cdot(CH_2)_6\cdot OCH_3$, u. einem Aldehyd, wahrscheinlich Methoxybutanal-1,4, $CH_3O\cdot(CH_2)_3\cdot CHO$, das *Dimethoxyheptanol-1,7,4*, $CH_3O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OCH_3$, dessen B. durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:

$$2\,CH_3O\cdot(CH_2)_3\cdot MgJ + HCOOC_2H_5 = [CH_3O(CH_2)_3]_2CHOMgJ + C_2H_5OMgJ,$$
$$[CH_3O(CH_2)_3]_2CHOMgJ + H_2O = [CH_3O(CH_2)_3]_2CHOH + MgJOH.$$

Farblose, schwach riechende Fl. von sehr bitterem Geschmack, Kp. 246—248°, Kp_{21}. 141—142°, D^{18}. 0,969, erstarrt in einem Gemisch von fester CO_2 und Aceton nicht. — *Dimethoxychlorheptan-1,7,4*, $(CH_3O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CHCl$, aus Dimethoxyheptanol u. PCl_5, farblose, sehr bewegliche Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp_{16}. 120°, erstarrt nicht in einem Gemisch von fester CO_2 und Aceton, D^{18}. 1,001. — *Tribromheptan-1,4,7*, $(CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CHBr$, durch Sättigen eines Gemisches von Dimethoxyheptanol u. Eg. mit HBr und Erhitzen der Fl. im Rohr im Wasserbade, ziemlich dickliche Fl., Kp_{19}. 184—185° unter geringer Zers., D^{18}. 1,775, erstarrt in einem Gemisch aus fester CO_2 und Aceton, ohne kristallinisch zu werden. — *Trijodheptan-1,4,7*, $(CH_2J\cdot CH_2\cdot CH_2)_2CHJ$, aus Dimethoxyheptanol und HJ-Gas, schwach gefärbte, dickliche Fl., D^{18}. 2,343, sd. im Vakuum nicht ohne Zers., kristallisiert selbst bei —80° nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1244—45. [26/12.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

P. Lemoult, *Über einige neue Derivate der fünfbasischen Phosphorsäure*, $P(OH)_5$. Durch Einw. von organischen SS. auf die Verb. $R'\cdot O\cdot P(NHR)_4$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 409; C. **1904**. II. 763) wird die Alkylgruppe R' durch eine Acidylgruppe, R''·CO, ersetzt. Die neuen Verbb., $R''\cdot CO\cdot O\cdot P(NHR)_4$, welche in der Regel Kristallsäure enthalten, kristallisieren gut, sie sind swl. in A., unl. in Bzl. u.

Ä., verlieren bereits bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° ihre Kristallsäure, gehen in Berührung mit W. oder Alkalien unter Verlust von 1 Mol. S. u. 1 Mol. Amin in Acylaminoverbb. der Orthophosphorsäure, $PO(NHR)_3$, über und liefern bei der Einw. von HCl die Chlorhydrate der Phosphoanilidoverbb. $ClP(NHR)_4$.

Verb. $CH_3 \cdot COO \cdot P(NHC_6H_4 \cdot CH_3)_4 + CH_3COOH$, durch allmähliches Eintragen von 10 g der Äthoxy-o-toluidinbase, $C_2H_5O \cdot P(NHC_6H_4CH_3)_4$, F. 114°, in 35 ccm sd. Eg., Waschen der sich abscheidenden Kristalle mit absol. Ä. und Trocknen derselben im Vakuum, farblose Kristalle, F. 221°. — *Verb.* $C_2H_5 \cdot COO \cdot P(NHC_6H_4 \cdot CH_3)_4 + C_2H_5COOH$, aus der gleichen Base und Propionsäure, kleine Kristalle auf Zusatz von Ä., F. 203°. — *Verb.* $CH_2Cl \cdot COO \cdot P(NHC_6H_4 \cdot CH_3)_4$, aus der gleichen Base und Monochloressigsäure und langes Waschen der Kristallmasse mit Ä. — *Verb.* $CH_3 \cdot COO \cdot P[NHC_6H_3(CH_3)_2]_4 + 1{,}5\,CH_3COOH$, aus der Methoxy- oder Äthoxy-a.-m-xylidinbase, F. 98°, bezw. 107°, und Eg., farblose Blättchen, F. 210°. — *Verb.* $CH_3 \cdot COO \cdot P(NHC_6H_3)_4$, durch Auflösen von 5 g der Base $C_6H_5N : P(NHC_6H_5)_3$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1666; C. **1903**. II. 427) in 10 g Eg., Kochen der Lsg. während einiger Augenblicke, Verdünnen der Fl. mit 50 ccm Bzl., Filtrieren und Versetzen des Filtrats mit 50 ccm Ä., Kristalle, F. 206—207°. — *Verb.* $C_2H_5 \cdot COO \cdot P(NHC_6H_5)_4$, F. 240°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1241—44. [26/12.* 1905.].)

DÜSTERBEHN.

James Dewar u. **Humphry Owen Jones**, *Physikalische und chemische Eigenschaften des Eisencarbonyls.* Die Unters. bildet die Fortsetzung einer Unters. über das *Nickelcarbonyl* (Proc. Royal Soc. London **71**. 427; C. **1903**. I. 1250). Nach den bisher angestellten Verss. bildet das *Eisencarbonyl* eine gefärbte Fl. mit sehr hohem Brechungsvermögen und magnetischer Rotation; auffälligerweise ist es diamagnetisch. Die Darst. gröfserer Mengen ist sehr mühsam. Seine Formel ist $Fe(CO)_5$; durch Trocknung und Dest. gelingt es nicht, die Fl. farblos zu erhalten. Zur Analyse wurden kleine Mengen in zugeschmolzenen Glaskügelchen gewogen und diese unter alkoh. Kalilauge zerbrochen. Es entstanden zunächst farblose Kristalle, die sich an der Luft rasch zu einem rotbraunen Nd. oxydierten. Der CO-Gehalt wurde durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom bestimmt. Mehrere Analysen führten übereinstimmend zur Formel $Fe(CO)_5$, die Dampfdichte ergab ebenfalls dieselbe Zus. *Eisencarbonyl* löst sich in Bzl. auf, mit der kryoskopischen Methode wurde in diesem Lösungsmittel das entsprechende Molekulargewicht erhalten. Doch war es niemals möglich, eine kleine Trübung der Lsg. durch die Einw. der Luftfeuchtigkeit zu verhüten. Die D. der Fl. wurde zwischen 0 und 80°, bezogen auf W. von 4°, bestimmt zu:

t^0	d	t^0	d
0	1,4937	60,0	1,3825
21,1	1,4565	80	1,351
40,0	1,4330		

Der Ausdehnungskoeffizient ist zwischen 0 und 21° 0,00121, zwischen 21 und 40° $0{,}00128_4$, zwischen 40 und 60° 0,00142. Durch Extrapolation erhält man für die D. vom Kp. 102,5° 1,310, vom F. —20° 1,53. Der Brechungsindex für Na-Licht beträgt bei 22° 1,519, für Tl-Licht 1,528. Für die Abhängigkeit des Dampfdruckes mit der Temperatur gilt folgende Tabelle:

—7°	14,0 mm	35,0°	52,0 mm
0°	16,0 „	57,0°	133,0 „
16,1°	25,9 „	78,0°	311,2 „
18,4°	28,2 „		

Der Kp. liegt bei 102,7° und 764 mm. Die kritische Temperatur beträgt 255

bis 288°; die Formel T = 0,66 Terit. würde für Terit. 289,2° geben. Der kritische Druck beträgt 29,6 Atm., die kritische D. 0,49, die Verdampfungswärme 39,45 kal. pro Gramm. Dampfdichtebestst. bei höheren Temperaturen zeigten schon bei 140° beträchtliche Dissociation an; gleichzeitig trat eine Abscheidung von Fe ein. Die Dissociation ist reversibel, doch geht die Vereinigung langsam vor sich.

Cl reagiert mit $Fe(CO)_5$ unter Entw. von CO u. B. eines Gemisches von $FeCl_2$ u. $FeCl_3$, Br reagiert ebenso, jedoch sehr langsam, ebenso J. HCl u. HBr wirken gasförmig nicht ein, HJ entwickelt jedoch CO und H_2 und schlägt FeJ_2 nieder, ebenso reagieren HCl u. HBr in Chlf.-Lsg. S, in CS_2 gel., wirkt nicht ein, ebensowenig NO; dies Verhalten steht im Gegensatz zu dem des $Ni(CO)_4$. H_2S-Gas ist ohne Einw., in A. gel. verhält es sich jedoch ähnlich wie HCl. In CCl_4 oder Ä. gel. HNO_3 und H_2SO_4 machen stürmisch CO und H_2 frei. Im letzteren Falle tritt glatt die Rk. ein: $Fe(CO)_5 + H_2SO_4 = FeSO_4 + 5CO + H_2$. Dies ist die einzige Rk., welche mit Eisencarbonyl rascher vor sich geht als mit Nickelcarbonyl. Mit Bal. entsteht ebenso wie bei $Ni(CO_4)$ *Benzaldehyd* u. *Anthracen*. Im Sonnenlicht zers. sich Eisencarbonyl nach der Gleichung $2Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$, die entstehende Verb. ist ein fester Körper. Auch in Lsgg. von Ä. und PAe. tritt die Zers. durch Sonnenlicht ein; es kristallisieren schöne, rote Kristalle des festen Carbonyls aus. Ihren Fe-Gehalt kann man bestimmen durch Behandeln mit reiner HNO_3. Die Analyse ergab genau die Formel $Fe_2(CO)_9$. Beim Erhitzen im H-Strom auf 100° geht diese Verb. wieder über in das erste Carbonyl nach der Gleichung $2Fe_2(CO)_9 = 3Fe(CO)_5 + Fe + 3CO$. Bei der Temperatur der fl. Luft geht die Zers. durch Licht nur sehr langsam vor sich, durch Druck bis 125 Atm. wird sie nicht verhindert. Das wirksamste Licht liegt im blauen Teil des Spektrums und nicht im ultravioletten. Sehr auffällig sind die Erscheinungen in Lsgg. von Eisencarbonyl in Nickelcarbonyl. Diese Lsgg. sind viel weniger intensiv gefärbt, als z. B. die in Ä. Eine 25%ige Lsg. wird durch Licht nicht zers., eine 50%ige gibt einen geringen Nd. Die Stabilität des Eisencarbonyls in einer Lsg. von Nickelcarbonyl kann durch folgende Hypothese erklärt werden. Reines $Fe(CO)_5$ wird durch Licht primär zers. in CO und das hypothetische $Fe(CO)_4$, das sich sofort mit $Fe(CO)_5$ zu $Fe_2(CO)_9$ vereinigt. Ist aber $Ni(CO)_4$ vorhanden, so tritt sofort eine Vereinigung zu $NiFe(CO)_8$ ein, und diese Verb. ist gegen Licht beständig. (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 558—77. 6/12. [16/11.*] 1905.) SACKUR.

B. Menschutkin, *Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums. II. Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Ätherate des $MgBr_2$; Kristallalkoholate des $MgBr_2$.* Die vom Vf. beschriebenen Ätherate des MgJ_2 u. $MgBr_2$ (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 610; C. **1903**. II. 1237) treten sehr leicht in Wechselwirkungen mit verschiedenen organischen Verbb., wie z. B. Alkoholen, SS., Aldehyden und Ketonen ein. Löst man $MgBr_2 + 2Ä$ in einem A. auf, so tritt, unter bedeutender Wärmeentw., Verdrängung des Ä. durch den betreffenden A. ein, indem sich ein „*Kristallalkoholat*“ von der Zus. $MgBr_2 + 6A$. bildet. Man wende dabei stets einen kleinen Überschuſs von A. an, verdampfe nach beendigter Einw. den Ä. auf einem Wasserbade und kristallisiere das Alkoholat mehrmals aus dem betreffenden A. um. Auf diese Weise werden vom Vf. die Kristallalkoholate des Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- u. Isoamylalkohols dargestellt. Sie bilden farblose, kristallinische, sehr hygroskopische, in W. sll. Verbb. Ihr Kristallisationsvermögen nimmt, analog demjenigen der reinen Alkohole (vgl. CARRARA und COPPADORO, Gaz. chim. ital. **33**. I. 329; C. **1903**. II. 615), mit steigendem Molekulargewicht dieser letzteren stetig ab. Denselben Parallelismus weisen auch ihre FF. auf, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

CH_3OH	F. — 94°	$MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$	F. +190°
$C_2H_5 \cdot OH$	„ —112°	$MgBr_2 \cdot 6C_2H_5OH$	„ +108,5°
$C_3H_7 \cdot OH$	„ —127°	$MgBr_2 \cdot 6C_3H_7OH$	„ + 52°
$(CH_3)_2C_2H_3OH$	„ —108°	$MgBr_2 \cdot 6(CH_3)_2C_2H_3OH$	„ + 80°
$(CH_3)_2C_2H_5OH$	„ —117,2°	$MgBr_2 \cdot 6(CH_3)_2C_2H_5OH$	„ + 46°.

Der individuelle Charakter der einzelnen Alkohole bleibt also auch in den betreffenden Alkoholaten teilweise erhalten.

Weiter bestimmt Vf. die Löslichkeit der genannten Alkoholate in den entsprechenden wasserfreien Alkoholen. Die Ergebnisse dieser Messungen, ausgedrückt in Molekularprozenten, finden sich in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$ in Methylalkohol.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Mol.-% Alkoholat	6,0	6,2	6,4	6,6	6,9	7,2	7,5	7,85	8,25	8,8
Temperatur	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°
Mol.-% Alkoholat	9,6	10,5	11,6	12,9	14,6	16,7	19,5	23,8	31,4	100.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6C_2H_5OH$ in Äthylalkohol.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Mol.-% Alkoholat	2,0	3,2	4,6	6,3	8,4	10,9	14,1	18,1
Temperatur	80°	90°	100°	103°	106°	108°	108,5°	
Mol.-% Alkoholat	22,1	28,1	38,6	46,3	62,7	88,0	100.	

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6C_3H_7OH$ in Propylalkohol.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	46°	48°	50°	52°
Mol.-% Alkoholat	28,5	32,7	38,0	45,8	55,9	64,5	71,8	83,1	100.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6(CH_3)_2C_2H_3OH$ in Isobutylalkohol.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	71°	75°	80°
Mol.-% Alkoholat	12,9	15,3	18,0	21,4	25,3	30,1	35,5	46,3	57,5	100.

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6(CH_3)_2C_2H_5OH$ in Isoamylalkohol.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	42°	44°	(46°)
Mol.-% Alkoholat	23,1	27,7	33,7	40,3	52,6	58,6	66,3	100.

(Iswiestja d. Petersburger Polytechn. 1905. **3**. 315—43. [25/5. 1905.] Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechn.; Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums.* III. *Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Ätherate des MgJ_2; Kristallalkoholate des MgJ_2.* Analog dem $MgBr_2$ (siehe vorstehendes Referat) bildet auch MgJ_2 Kristallalkoholate von der Zus. MgJ_2 + 6A., die aber im allgemeinen weniger beständig und schlechter kristallisierbar als die ersteren sind. Besonders schön kristallisiert nur $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OH$ in großen, sechsseitigen Tafeln. Im übrigen sind diese Verbb. sehr hygroskopisch und zerfließlich. Ihr Kristallisationsvermögen nimmt mit steigendem Molekulargewicht der betreffenden Alkohole stetig ab. Ihre FF. liegen im allgemeinen ca. 20—40° niedriger als diejenigen der Alkoholate des $MgBr_2$ und zeigen denselben Parallelismus mit den FF. der reinen Alkohole, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist:

$MgJ_2 \cdot 6CH_3OH$	F. >210°	$MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OH$	F. 146,5°
$MgJ_2 \cdot 6C_3H_7 \cdot OH$	„ 65—70°	$MgJ_2 \cdot 6(CH_3)_2C_2H_3OH$	„ 95—100°

Die Löslichkeit des Methyl- u. Äthylalkoholats in Methyl-, resp. Äthylalkohol ist folgende:

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3OH$ in Methylalkohol.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Mol.-% Alkoholat . .	6,3	6,6	7,0	7,4	7,8	8,2	8,6	9,0	9,5	9,95	10,5
Temperatur	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°	200°	
Mol.-% Alkoholat . .	11,1	11,8	12,5	13,4	14,5	15,7	17,1	18,7	20,7	23,1.	

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6C_2H_5OH$ in Äthylalkohol.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Mol.-% Alkoholat . .	2,3	3,1	4,0	5,0	6,2	7,6	9,3	11,2	13,5
Temperatur	90°	100°	110°	120°	130°	135°	140°	145°	146,5°
Mol.-% Alkoholat . .	16,4	19,7	23,5	28,2	36,1	42,8	53,6	80,3	100.

(Iswiestja d. Petersburger Polytechn. 1905. **3**. 345—56. [25/5. 1905.] Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechn.; Sep. v. Vf.) V. ZAWIDZKI.

Henry Rondel Le Sueur, *Die Einwirkung von Hitze auf α-Hydroxycarbonsäuren.* II. Teil. *α-Hydroxymargarinsäure, α-Hydroxypalmitinsäure, α-Hydroxypentadecylsäure u. α-Hydroxymyristinsäure.* Wenn die genannten α-Hydroxysäuren auf 270—275° erhitzt werden, so zers. sie sich unter B. des Laktids der Hydroxysäure und eines Aldehyds, der ein C-Atom weniger enthält. Die Ausbeute an Aldehyd schwankt zwischen 35 u. 50% der Theorie. Die Zers. ist analog der früher (J. Chem. Soc. London **85**. 827; C. **1904**. II. 509) für die α-Hydroxystearinsäure beobachteten:

$$R \cdot CHOH \cdot COOH \longrightarrow RCHO + CO + H_2O,$$

$$2R \cdot CHOH \cdot COOH \longrightarrow R \cdot CH \cdot O \cdot CO \atop CO \cdot O \cdot CH \cdot R$$

Die Aldehyde sind weiße, ll. Substanzen, die alle charakteristischen Eigenschaften der aliphatischen Aldehyde zeigen. Die Rk. bietet eine gute Methode zur Darst. der Aldehyde, also auch zur Überführung einer S. zur nächst niedrigeren derselben Reihe. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 285. 15/12. 1905.) POSNER.

S. Reformatski, *Über die Ersetzung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen durch Radikale. Synthese von mehrbasischen Säuren.* In einer ganzen Reihe von synthetischen Rkk. mit Zink und magnesiumorganischen Verbb. erleidet die Methoxyl- oder Äthoxylgruppe einen Ersatz durch Radikale (FRANKLAND, LIEBIGS Ann. **126**. 109; GRIGNARD, C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 336; C. **1901**. I. 612 u. a.). Diese Rk. erhielt durch die Arbeiten des Vfs. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 280. 453; **34**. 357; C. **98**. II. 472. 886; **1902**. II. 107; J. f. pr. Chem. **1896**. 469) eine wesentliche Erweiterung; indem er die halogensubstituierten KW-stoffe durch die Ester der α-halogensubstituierten SS. ersetzte, gelang ihm die Synthese von Oxyglutarsäuren u. a. m. Diese Rk. verläuft ohne Zweifel in zwei Phasen; in einer Phase reagiert die Carbonylgruppe, in der anderen die OR-Gruppe (R = CH_3, C_2H_5 etc.). Hierbei kann zunächst die CO-Gruppe und dann die OR-Gruppe reagieren oder umgekehrt:

I. a) $R \cdot C \lessdot {O \atop OC_2H_5} + ZnR'J = R \cdot CR' \lessdot {OZnJ \atop OC_2H_5}$;

b) $RR' \cdot C \lessdot {OZnJ \atop OC_2H_5} + ZnR'J = RR' \cdot C \lessdot {OZnJ \atop R'} + Zn(OC_2H_5)J$.

II. a) $R \cdot C \lessdot {O \atop OC_2H_5} + ZnR'J = R \cdot C \lessdot {O \atop R'} + Zn(OC_2H_5)J$;

b) $R \cdot C<^{O}_{R'} + ZnR'J = RR'C<^{OZnJ}_{R'}$.

Die erste Erklärungsweise ist gegenwärtig die allgemein angenommene. Indessen gibt es auch Fälle, in denen die zweite Erklärungsweise richtiger ist. So ist bei der B. von Trimesinsäure aus einem Gemisch von Chloressigsäure- und Ameisensäureester und Zink (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 289; C. **98**. II. 472) als Zwischenprod., entgegen der früheren Erklärungsweise, die B. des Esters einer Aldehydsäure anzunehmen (vgl. auch PIUTTI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 537):

a) $HCO(OC_2H_5) + CH_2(ZnBr) \cdot COOR = HCO \cdot CH_2 \cdot COOR + Zn(OC_2H_5)Br$;
b) $3HCO \cdot CH_2 \cdot COOR = C_6H_3(COOR)_3 + 3H_2O$.

Bei den entsprechenden Rkk. mit Ameisensäureester reagiert also zunächst die (OC_2H_5)-Gruppe und sodann das Carbonyl:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr + HCO \cdot OC_2H_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COH + Mg(OC_2H_5)Br.$$

GATTERMANN und MAFFEZZOLI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4152; C. **1904**. I. 273) erhielten derart neben sekundären Alkoholen auch Aldehyde, aus CH_3MgJ und Oxalester Diacetyl (vgl. auch BLAISE und COURTOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 370; C. **1905**. I. 727). Diese einfache Erklärung des Ersatzes der Äthoxylgruppe durch ein Radikal findet sich bei den Forschern jedoch nicht. Gewöhnlich wird auch hier angenommen, daſs zunächst die Carbonylgruppe in Rk. tritt:

a) $HC<^{O}_{OC_2H_5} + RMgBr = HCR<^{OMgBr}_{OC_2H_5}$;

b) $HCR<^{OMgBr}_{OC_2H_5} + H_2O = C_2H_5OH + Mg(OH)Br + HCR:O$.

Welche von diesen Erklärungen die richtige ist, kann man durch Isolierung von etwaigen Zwischenprodd. entscheiden. Dahinzielende Verss. sind vom Vf. bereits unternommen, aber noch nicht beendet worden. Ferner kann man die Frage dadurch zum Teil entscheiden, daſs man die Ersetzbarkeit der OR-Gruppe durch Radikale (bei Abwesenheit von Carbonyl) studiert. Bisher sind zwei Verss. mit einfachen Äthern, mit Anisol und Phenetol, mit negativem Resultat unternommen worden. Bei der Einw. von Brompropionester und Zink resultierten nicht die erwarteten Reaktionsprodd., sondern man erhielt die beiden Äther zum groſsen Teil zurück. — Ein günstigeres Resultat gaben die Äther mehrwertiger Alkohole, bei denen die Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom sitzen, die Acetale u. Orthoester. So erhält man bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von Orthoameisensäureester und α-Brompropionsäureester, unter Ersatz aller drei Äthoxylgruppen durch Propionsäureradikale den *Ester der s-Trimethylisobutancarbonsäure*, $CH[CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5]_3$, vom Kp. 200°, und nach der Verseifung eine kristallinische Estersäure. Die weitere Bearbeitung dieser Synthese hat der Vf. S. SSOKOLOWSKI überlassen (s. das folgende Ref.). — Die Einw. von Zink auf ein Gemisch von Orthoameisensäureester und α-Bromisobuttersäureester hat einen Ester vom Kp. 211—212° geliefert. — Schlieſslich konnte bei der Einw. von Zn auf ein Gemisch von Orthokohlensäureester u. α-Brompropionsäureester eine S. vom Äquivalent 107,7 erhalten werden. Anscheinend sind auch im Orthokohlensäureester alle Äthoxylgruppen durch Propionsäurereste ersetzt. — Diese Unterss. werden fortgesetzt.

Bereits früher hat man in einigen Fällen konstatieren können, daſs eine der Äthoxylgruppen des Orthoameisensäureesters u. des Orthokohlensäureesters unmittelbar durch ein Kohlenwasserstoffradikal ersetzbar ist; z. B. TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 186; C. **1904**. I. 638). Der Ersatz mehrerer $O \cdot C_2H_5$-Gruppen war bisher nicht gelungen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 881—89. 26/11. [8/4.] 1905. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

S. Ssokolowski, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Orthoameisen- und Brompropionsäureester. Synthese der symmetrischen Trimethylisobutancarbonsäure.* Ein Gemisch von Orthoameisenester (1 Mol.) u. α-Brompropionsäureester (3 Mol.) wird auf trockenes gekörntes Zink gegossen; man erhitzt kurze Zeit und läfst einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man zers. das Reaktionsprod. mit W. und extrahiert mit Ä. Ausbeute an Rohprod.: fast theoretisch. Die Rk. verläuft nach den Gleichungen:

1. $CH_3 \cdot CHBr \cdot COOR + Zn = CH_3 \cdot CH(ZnBr) \cdot COOR$;
2. $3CH_3 \cdot CH(ZnBr) \cdot COOR + CH(OR)_3 = CH[CH(CH_3) \cdot COOR]_3 + 3Zn(OR)Br$.

Der *s-Trimethylisobutancarbonsäureester* hat den Kp. 200—201°; farblose, eigenartig duftende Fl. Beim Verseifen erhält man den *Monoäthylester der Trimethylisobutantricarbonsäure*, $CH<\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5 \\ [CH(CH_3) \cdot COOH]_2\end{matrix}$, vom F. 109°; glänzende Nadeln oder Blättchen, ll. in W., Ä., Bzl., Chlf., Alle Verss. zur Verseifung der letzten Estergruppe scheiterten bisher. Es sind folgende Salze der Estersäure dargestellt worden: $Na_2 \cdot (C_{12}H_{18}O_6) + 2H_2O$, aus der Säure und einer Lsg. von NaOH. — $Ca \cdot (C_{12}H_{18}O_6) + 4H_2O$, durch Sättigen der Säure mit $CaCO_3$ dargestellt; seidenglänzende Nädelchen. — $Ba \cdot (C_{12}H_{18}O_6) + 4H_2O$; weifse Nädelchen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 889—96. 26/11. [9/5.] 1905. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

H. Kiliani, *Über Digitoxose.* Die *Digitoxose*, $C_6H_{12}O_4$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2197; C. **99**. II. 667) ist jetzt als eine Aldose erkannt worden. Sie enthält nach den früheren Unterss. ein CH_3 u. bei Annahme einer n. Verkettung ein CH_2, das wahrscheinlich der CHO-Gruppe benachbart ist, da der Zucker kein Osazon (Arch. der Pharm. **234**. 487; C. **96**. II. 790) bildet. Die drei OH-Gruppen müssen demnach die β-, γ- und δ-Stellung einnehmen. Hieraus ergibt sich die Konstitutionsformel der Digitoxose: $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$. Für die β- und γ-Stellung je eines Hydroxyls spricht die leichte Laktonbildung der Digitoxosecarbonsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2456; C. **98**. II. 1133) und der Digitoxonsäure; die δ-Stellung des dritten Hydroxyls ist durch den jetzt erfolgten Abbau der Digitoxose zu einer Dioxyglutarsäure bewiesen. — Die Lsg. von 1 Teil Digitoxose in 5 Teilen W. wird mit 1 Teil Brom oxydiert. Nach Entfernung des HBr durch Ag_2O wird die Lsg., welche das *Lakton der Digitoxonsäure* enthält, 1 Stunde mit $CaCO_3$ gekocht und dann zum Sirup eingedampft. Durch Lösen desselben in absol. A. und Fällen mit absol. Ä. wird das *Ca-Salz der Digitoxonsäure*, $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$, als dicker, klebriger Nd. gewonnen. — Die B. der *Digitoxonsäure* aus Digitoxose beweist den Aldehydcharakter des Zuckers. — 1 Teil des Ca-Salzes wird mit 2 Teilen eiskalter, konz. HNO_3 (D. 1,4) übergossen, zunächst auf 30° und schliefslich 12—18 Stunden auf 35—37° erwärmt. Die mit W. verd. und mit $CaCO_3$ neutralisierte Lsg. scheidet beim Einengen auf $^1/_3$ seines Volumens und Versetzen mit A. das *Ca-Salz einer Dioxyglutarsäure*, $Ca \cdot C_5H_6O_6$, amorph ab. Aus diesem wird das *Lakton einer α,β-Dioxyglutarsäure*, $C_5H_6O_5$, in gelblichen, sehr schwach rechts drehenden Kristallen erhalten, die bei ca. 115° erweichen, bei 120° schm. und in W. ll. sind. Das Lakton unterscheidet sich von allen bisher untersuchten Dioxyglutarsäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2674. 3624; C. **1905**. II. 1087. 1725) wesentlich dadurch, dafs es beim Erkalten sofort wieder kristallinisch erstarrt und dann scharf bei 120° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4040—43. 29/12. [5/12.] 1905. Freiburg i. B. Med. Abt. des Univ.-Lab.) SCHMIDT.

G. Kassner, *Über ein neues Doppelsaccharat.* Der Inhalt dieses Vortrages vor der Gesellschaft deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Breslau ist im Ref. über das

DRP. 163443 C. **1905**. II. 1400 enthalten. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 189—90. [19/9.* 1904.] Münster.) BLOCH.

P. Petit, *Über einige saccharifizierende und verflüssigende Wirkungen auf Stärkekleister.* Malzinfus verhält sich der Guajaktinktur gegenüber wie Lösungen von Ferro- u. Ferri- oder Mangano- u. Manganiverbindungen. — Durch Hitze koagulierte Flocken von 1 l 10%ig. Malzinfus enthielten 0,5 mg Fe, nur Spuren Mn. — Ferro- und Manganoverbb. von Malzinfus werden in einer H-Atmosphäre reduziert, indem man Aluminiumspäne enthaltende NaOH hinzufügt u. nach kurzer Zeit die Lauge genau mit Essigsäure neutralisiert. Die reduzierte Fl. färbt Guajaktinktur gar nicht, erst nach Hinzufügen eines Tropfens H_2O_2 tritt eine lebhafte Blaufärbung auf. Sie hat weder verflüssigende, noch verzuckernde Wrkg. — Umgekehrt erhält man eine starke Guajakrk., wenn man durch den schwach alkal. gemachten Malzinfus Luft durchleitet und dann ansäuert. Bei Anwendung von Milchsäure wirkt die Fl. noch verflüssigend, aber nicht verzuckernd auf Kleister, bei der von HCl ist die verflüssigende Wrkg. sehr vermindert, bei Citronensäure ganz aufgehoben. — Vf. prüfte ferner die Wrkg. von Eisen- oder Manganoxyden in Ggw. von Eiweifs und Pflanzeninfuse, die an und für sich keine verflüssigende oder saccharifizierende Kraft besitzen. In allen untersuchten Fällen war eine mehr oder minder starke verflüssigende u. verzuckernde Wrkg. auf Stärkekleister zu konstatieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1247—49. [26/12. 1905.*].) RONA.

A. Ssaposhnikow u. W. Jagellowitsch, *Zersetzung der Nitrocellulose bei Temperaturen unterhalb ihrer Entflammungstemperatur.* Es wurden Zersetzungsgeschwindigkeiten eines gewöhnlichen Pyroxylins von der angenährten Zus. $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_9$ bei sieben verschiedenen Temperaturen in dem Intervall von 120—150° bestimmt. Das Untersuchungsverf., das eingehend bereits früher beschrieben wurde (Journ. russ. phys.-chem.-Ges. **36**. 836; C. **1904**. II. 1030; vergl. MITTASCH, Z. f. angw. Ch. **16**. 929; C. **1903**. II. 926) bestand in der Messung der Gasvolumina, welche in bestimmten Zeitintervallen von einer abgewogenen Menge des Pyroxylins bei konstanter Temperatur entwickelt wurden. Auf solche Weise ermittelte Zersetzungskurven [Volumen (v)-Zeit (t)-Kurven] wiesen deutliche Wendepunkte auf, die den autokatalytischen Charakter der betreffenden Rk. kennzeichnen. Diesen Wendepunkten entsprechende maximale Zersetzungsgeschwindigkeiten $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ liefsen sich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch zwei Gerade darstellen:

$$\text{zwischen } 120—135^\circ \quad \left(\frac{dv}{dt}\right)_{max} = -2{,}22 + 0{,}0192\,t,$$

$$\text{zwischen } 135—150^\circ \quad \left(\frac{dv}{dt}\right)_{max} = -64{,}22 + 0{,}48\,t,$$

deren Schnittpunkt bei 135° lag. Ebenso zeigten auch die Zersetzungsgrade der angewandten Pyroxylinmengen eine plötzliche Änderung bei derselben Temperatur. Die Zersetzungsgase stellten ein Gemisch von CO_2, CO und NO mit N. Die relativen Mengen der einzelnen Komponenten änderten sich nur wenig mit der Temperatur. Der feste Rückstand enthielt unterhalb 135° keinen H und oberhalb 135° auch fast keinen N mehr. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 822—28. 26/11. 1905. Petersburg. Lab. d. Artillerie-Akad.) v. ZAWIDZKI.

Samuel Chadwick, John Edwin Ramsbottom und **David Leonard Chapman**, *Wirkung von ultravioletttem Licht auf feuchte und trockene Mischungen von*

Kohlenoxyd und Sauerstoff. Mittels einer Quecksilberquarzlampe, mit deren Hilfe 3 % Ozon aus reinem Sauerstoff erzeugt wurden, wurden Kohlenoxydsauerstoffgemische mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Ein mit H_2SO_4 getrocknetes, aus gleichen Anteilen bestehendes Gemisch kontrahierte sich erst langsam, dann rasch, und schliefslich wieder langsam. Die Rk. kam zum Stillstand, als 22,95 % des CO in CO_2 verwandelt waren, 39,63 % des ursprünglichen O_2 in O_3. Gleiche Volumina mit P_2O_5 getrockneter Gase vereinigen sich etwa ebenso rasch. Es wurden 13,52% CO in CO_2 und 37,48 % O_2 in O_3 verwandelt. In W.-Dampf von 16° gesättigtem Gemisch war die Geschwindigkeit ziemlich gleichförmig. Als die Kontraktion denselben Wert erreicht hatte, wie bei den ersten Verss., hatten sich 53,2 % CO und 2,6 % O_2 umgesetzt. Die Wrkg. des ultravioletten Lichtes scheint in einer Spaltung der O_2-Molekeln zu Atomen zu bestehen. In trockenem Zustande vereinigen sich diese rasch mit den O_2-Molekeln zu O_3, in feuchtem dagegen mit den CO-Molekeln zu CO_2. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 287—88. [7/12.*] 1905.) SACKUR.

Norman Smith, *Die langsame Verbrennung von Schwefelkohlenstoff.* Vf. untersucht den rötlichbraunen Nd., der entsteht, wenn man CS_2 u. O durch ein erhitztes Rohr leitet (vgl. DIXON, RUSSELL, J. Chem. Soc. London **75**. 603; C. **99**. II. 86). Der Nd. besteht hauptsächlich aus einer sauren *Verb.* $C_{16}H_6O_4S_3$. Aufserdem wurde noch eine andere saure Verb., sowie Verbb. mit weniger C und mehr S und sehr kleine Mengen von freier Kohle und Schwefel gefunden. Die Verb. $C_{16}H_6O_4S_3$ bildet ein Ag- u. NH_4-Salz. Die gasförmigen Prodd. sind hauptsächlich SO_2 und wenig CO_2. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 311—12. 4/1.) POSNER.

V. v. Cordier, *Über eine wahrscheinliche Stereoisomerie des Stickstoffs beim Guanidinpikrat. Guanidinpikrat* wird zumeist in Form von hakenförmigen, durch fortgesetzte Zwillingsbildung zu Stande gekommenen sattgelben Platten erhalten; nur wenn das Guanidin durch Spaltung von Methylguanidinsulfat mittels Ätzbaryts dargestellt wurde, liefert es ein hell eigelbes, in rosettenförmig angeordneten Nadeln kristallisierendes Pikrat. Zus., Zersetzungspunkt, spez. Gew., elektr. Leitfähigkeit sind bei beiden Modifikationen dieselben, nur die Löslichkeit zeigt Differenzen. 100 Tle. W. lösen von den Platten bei 0° 0,037, bei 20° 0,061, bei 80° 0,574 Tle., von den Nadeln bei 0° 0,043, bei 20° 0,060, bei 80° 0,800 Tle. Es ist nicht möglich, durch Kristallisation eine Form in die andere überzuführen. Werden die beiden Pikrate in die Carbonate oder in andere Guanidinsalze oder auch in Derivate des Guanidins, z. B. in Glykocyamin, Guanidinsarkosinchlorhydrat etc. verwandelt und daraus die Guanidinpikrate regeneriert, so erhält man im allgemeinen die ursprüngliche Form wieder. Nur unter ganz bestimmten Bedingungen gelang es, aus dem Carbonat u. der Glycinverb. eines Guanidins, das aus Pikratnadeln stammte, nach mehrwöchigem Stehen die Platten zu erhalten. Die entgegengesetzte Umwandlung, nämlich Platten in Nadeln, konnte nie beobachtet werden. Die Platten sind die stabile, die Nadeln die labile Form des Guanidinpikrats. Die Lagg. beider Formen sind gegen polarisiertes Licht inaktiv. Vf. erklärt die Verschiedenheit der Pikrate durch Cis-Trans-Isomerie im Sinne der Formeln:

$H_2N\cdot C\cdot NH_2\cdot HO\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (N·H)

Stabile syn-Form (Platten).

$H_2N\cdot C\cdot NH_2\cdot HO\cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (H·N)

Labile anti-Form (Nadeln).

Auffallend bleibt dabei, dafs bisher aufser bei dem Pikrat bei keinem Guanidinsalz eine ähnliche Isomerie gefunden worden ist. Die Unters. wird fortgesetzt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 105—8. [21/9.* 1904.] Vortrag, gehalten auf der 76. Versammlung zu Breslau.) PRAGER.

Leonard Angelo Levy u. **Henry Arnott Sisson**, *Einige neue Platincyanide.* Die Vff. beschreiben *Hydrazin-* u. *Hydroxylaminplatincyanide.* Diese Salze bilden unbeständige Hydrate, die leicht durch Temperaturwechsel gebildet werden. Der Wechsel im Hydratzustand zeigt sich in starken Farbenumschlägen. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 305. 4/1.) POSNER.

L. Grebe, *Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett.* Als Lichtquelle diente eine Funkenstrecke zwischen Al-Spitzen, die unter W. in einer mit einem Quarzfenster versehenen Flasche überschlug. Infolge der Zerstäubung des Al mufste das W. oft erneuert werden. Als Spektralapp. benutzte Vf. ein ROWLANDsches Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 630 Linien pro mm. Das Licht wurde mit einer Quarzlinse auf den Spalt des Gitters geworfen und das Absorptionsgefäfs — eine mit Quarzplatten verschlossene Glasröhre — zwischen Linse und Spalt untergebracht. Der zu untersuchende Dampf wurde mittels eines Kautschukgebläses bei Zimmertemperatur oder 30° in das Absorptionsgefäfs geblasen. Die Messung der Photogramme wurde mit der KAYSERschen Teilmaschine ausgeführt. Zur Unters. kam der Dampf von *Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Paraxylol, Metaxylol, Orthoxylol, Chlor-, Brom-* und *Jodbenzol, Anilin.* Die Resultate sind in Tabellenform wiedergegeben. Für Bzl. wurde eine gesetzmäfsige Anordnung des Spektrums gefunden, die jedoch bei den übrigen Stoffen nur angedeutet erscheint. Zwischen den Spektren von Äthylbenzol, Toluol, Chlor- und Brombenzol ergaben sich Beziehungen. Bei isomeren Verbindungen scheint die Entfernung von der Orthostellung eine Verschiebung der Absorption nach Rot und eine Verstärkung derselben hervorzurufen. Die bei den Fll. gefundenen Banden finden sich im Spektrum des Dampfes nach Violett verschoben wieder. (Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **3**. 376—94. Dez. [22/10.] 1905. Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

Henry A. Torrey, *Die Einwirkung von Äthylendibromid auf p-Nitrosodialkylaniline. II.* Vf. hat früher (Amer. Chem J. **28**. 107; C. **1902**. II. 790) gezeigt, dafs beim Erwärmen von p-Nitrosodimethylanilin und Äthylendibromid auf 80 bis 90° neben 2 Mol. p-Nitrosodimethylanilinhydrobromid eine Verb. entsteht, welche 2 Mol. p-Nitrosodimethylanilin, durch die Acetylengruppe vereinigt, enthält. Es hat sich herausgestellt, dafs von den l. c. als möglich angenommenen Strukturformeln die Formel $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N—CH}\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH—N}\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ die richtige ist. Die Verb. ist identisch mit dem von v. PECHMANN u. SCHMITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 293; C. **98**. I. 728) durch Einw. von Diazomethan auf p-Nitrosodimethylanilin erhaltenen *Tetramethyldiaminoglyoxim-N-phenyläther.* Da Acetylen selbst auf p-Nitrosodimethylanilin nicht einwirkt, so entsteht wahrscheinlich zunächst ein Additionsprod. aus 2 Mol. p-Nitrosodimethylanilin und 1 Mol. $C_2H_4Br_2$, das durch Abspaltung von HBr in den Glyoximäther übergeht. Isoliert konnte ein solches Zwischenprod. nicht werden. Wirkt Äthylendibromid in alkoh. Lsg. auf p-Nitrosodimethylanilin ein, so entsteht *Tetramethyldiaminoazoxybenzol,* das auch in wechselnder Menge neben dem Glyoximäther gebildet wird, wenn beide Substanzen allein auf höhere Temperaturen erhitzt werden. Der Glyoximphenyläther ist gegen Mineralsäuren sehr unbeständig. Bei Einw. von verd. HNO_3 auf denselben wurde neben p-Nitrosodimethylanilinnitrat *Tetramethyldiaminoglyoxaldianil,* $(CH_3)_2NC_6H_4\cdot N:CHCH:NC_6H_4N(CH_3)_2$ (vgl. v. PECHMANN u. SCHMITZ, l. c.), erhalten. Gelbe Platten (aus Toluol), F. 256—257°, wird durch Zn und H_2SO_4 zu p-Aminodimethylanilin reduziert. Das Dianil kann sehr leicht hydrolysiert werden. Beim Kochen mit Salicylaldehyd in alkoh. Lsg. entsteht entsprechend der Gleichung:

$$(CH_3)_2NC_6H_4N : CHCH : NC_6H_4N(CH_3)_2 + 2HOC_6H_4CHO = 2(CH_3)_2NC_6H_4N : CHC_6H_4OH + OCHCHO$$

fast quantitativ *o-Oxybenzyliden-p-aminodimethylanilin*, das schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 593) direkt aus p-Aminodimethylanilin und Salicylaldehyd erhalten worden ist (orangefarbige Platten, F. 134—135°). Bei Einw. von Benzoylchlorid u. verd. NaOH auf das Dianil wird *Benzoyl-p-aminodimethylanilin*, $(CH_3)_2NC_6H_4NH \cdot COC_6H_5$, gebildet, das zuerst von BÖRNSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1482; C. **96**. II. 156) durch direkte Einw. von C_6H_5COCl auf p-Aminodimethylanilin dargestellt worden ist. Seidenglänzende Nadeln (aus Bzl.), F. 223—224° (bleibt beim Umkristallisieren konstant, BÖRNSTEIN gibt F. 228° an). Bei Einw. von Pikrinsäure auf eine Lsg. des Dianils in Chlf. entsteht ein bronzefarbiges Pikrat, mit alkoh. $HgCl_2$-Lsg. wird ein blauer Nd. erhalten.

Die Einw. von Äthylendibromid auf p-Nitrosodiäthylanilin (mit **A. L. Kelley**) verläuft in der Wärme mit grofser Energie. *Tetraäthyldiaminoglyoxim-N-phenyläther*, $[(C_2H_5)_2NC_6H_4N]_2C_2H_2O_2$ (Zersetzungspunkt ca. 207°) (vgl. v. PECHMANN und SCHMITZ, l. c.), wird erhalten, wenn 1 Teil p-Nitrosodiäthylanilin und 4 Tle. Äthylendibromid 1—2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen werden. (Amer. Chem. J. **34**. 475—81. Dezember 1905. Chem. Lab. of HARVARD College.) ALEXANDER.

A. Uschakow, *Über die Nitrate des Diphenylamins.* Gibt man 15,2 g Salpetersäure vom D. 1,381 unter stetem Rühren zur h. alkoh. Lsg. von 25 g Diphenylamin — molekulare Mengen —, so erhält man ein *basisches Salz*, $3(C_6H_5)_2NH \cdot 2HNO_3$, und nicht das zu erwartende Neutralsalz; Kristalle; F. 102—103°; l. in A., Ä., Anilin u. h. 80 %ig. Essigsäure; das Salz wird durch kochendes W. zers. u. wird an der Luft blau. — Nimmt man zur Salzdarst. solche Mengen von HNO_3 u. Diphenylamin, welche dem obigen basischen Salz entsprechen, so erhält man ein noch mehr Base enthaltendes *Salz*, $4(C_6H_5)_2NH \cdot HNO_3$; F. 54° (F. des reinen Diphenylamins 54°). — Bei Verwendung von S. und Base im Verhältnis des letzten Prod. erhält man nicht dieses Salz, sondern freies Diphenylamin. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 911—12. 26/11. 1905. Moskau. Techn. Lab. d. Univ.) LUTZ.

A. Uschakow, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure.* Zu einer gekühlten Lsg. von 400 g Diphenylamin in konz. Schwefelsäure gieſst man die molekulare Menge von 20 %ig., wss. H_2O_2. Nach dem Verdünnen mit W. erhält man 424 g eines schwarzen, amorphen Nd. Etwa 30 % desselben lösen sich in 5 %ig. Kalilauge und werden aus dieser Lsg. durch SS. wieder ausgefällt. Ein weiterer Teil des schwarzen Nd. (etwa 50 %) ist dagegen in Alkalien vollständig unl., in A. wl. Beide Prodd. sind amorph. Die in Kalilauge l. *Verbindung* kann durch wiederholtes Lösen in Alkalien und Ausfällen durch Salzsäure gereinigt werden und entspricht der Formel: $C_{24}H_{20}N_2O_2 = 2(C_6H_5)_2NH - 2H + 2O$; F. 51°; schwarzes Pulver; ist sehr hygroskopisch und löst sich in konz. H_2SO_4 mit blauer, in A. und Bzl. mit violetter, in Ä. mit roter Farbe. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg., oder mit A. u. Natrium erhält man das Diphenylamin nicht zurück; es resultieren schwachgelbe Lsgg., welche bei Luftzutritt ihre frühere Farbe zurück erhalten.

Das zweite, in wss. Alkali unl. *Produkt*, $C_{60}H_{40}N_8O_2 = 5[(C_6H_5)_2NH] - 6H + 2O$, kann durch Behandeln mit W. u. A. rein erhalten werden; violettes, amorphes Pulver vom F. $< 100°$; zeigt die gleichen Farbenreaktionen, wie das erste Prod. Die Verb. zerfällt beim Glühen mit Zinkstaub in ein kristallinisches Prod. vom F. 240° (10 %), etwas Diphenylamin und teerartige Nebenprodd. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 913—15. 26/11. 1905. Moskau. Techn. Lab. d. Univ.) LUTZ.

Arthur Hantzsch, *Die Konstitution und Farbe der Diazo- u. Azoverbindungen.* Vf. wendet sich in einer ausführlichen Entgegnung gegen die von ARMSTRONG u. ROBERTSON (J. Chem. Soc. London **87**. 1272; C. **1905**. II. 1339) an seiner Theorie der Stereochemie der Diazoverbb. geübten Kritik. Die genannten Forscher gehen von der Ansicht aus, daſs alle Verbb. vom Typus Ph·N : NX gefärbt sein müſsten, und daſs daher die sogen. normalen und Isodiazotate, da sie farblos sind, nicht der Formel Ph·N : NOK entsprechen könnten. Dieser Annahme widersprechen z. B. die Unterss. THIELES (LIEBIGs Ann. **290**. 1), nach denen in der aliphatischen Reihe gefärbte und ungefärbte Diazoverbb. existieren. Ebenso ist der Nitrodiazoester $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot OCH_3$ (v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 672) farblos. Entweder müssen also für alle diese Körper andere Formeln bewiesen werden, oder die Schluſsfolgerung von ARMSTRONG und ROBERTSON ist falsch. Die Annahme, daſs die *normalen Diazotate* Diazoniumverbb. sind, ist selbst von BAMBERGER fallen gelassen worden (LIEBIGs Ann. **313**. 98; Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4054; **37**. 1084). Die für die *Isodiazotate* vorgeschlagenen Nitrosoformeln sind ebenfalls längst widerlegt. Bezüglich der übrigen Erörterungen, in denen der Vf. den beiden englischen Forschern auf Grund seiner früheren Experimentalunterss. entgegentritt, muſs auf das Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 289—95. 15/12. 1905.) POSNER.

John Cannell Cain und **George Marshall Norman**, *Die Einwirkung von Wasser auf Diazosalze.* Die Vff. haben ihre Unterss. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 206; C. **1905**. II. 617) fortgesetzt und die Diazosalze des *2,4-Dibromanilins* u. des *Dibrom-p-toluidins* ($CH_3 \cdot NH_2 \cdot Br \cdot Br$ = 1,4,3,5) geprüft. In beiden Fällen entstanden die entsprechend substituierten Phenole. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 308. 4/1.) POSNER.

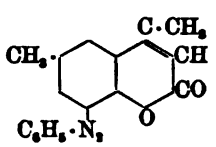
J. Tröger, **W. Hille** und **P. Vasterling**, *Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazo-m-toluolchlorid sowie Diazobenzolsulfat.* Die Vff. beschreiben die Fortsetzung ihrer früheren Verss. über die aus Diazo-m-toluolchlorid mit SO_2 entstehende Verb. (J. f. pr. Chem. [2] **68**. 297; C. **1903**. II. 1142), ferner eine analoge Verb. aus Diazobenzolsulfat. — Beim ½—1-tägigen Einleiten von SO_2 in eine gekühlte Diazo-m-toluolchloridlsg. entsteht die *Sulfosäure* $C_{14}H_{16}O_3N_4S = C_7H_7 \cdot N : N \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ (?), als blutroter, voluminöser, amorpher Nd., die man durch Zers. ihres mit K-Acetat erhältlichen K-Salzes kristallinisch erhält. Fast unl. in W., zers. sich beim Erwärmen auf 80—100°. Mit konz. salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. entstehen NH_3, H_2SO_4, m-Toluidin u. ein Toluylendiamin. — Durch Einw. von HgO auf das K-Salz in h. wss. Lsg. entsteht das K-Salz der *Sulfosäure* $C_7H_7 \cdot N : N \cdot C_7H_6 \cdot N : N \cdot SO_3H$(?), die keinen Farbcharakter besitzt u. in W. u. Ä. l. ist. — $C_{14}H_{13}O_3N_4SK$: rotgelbe, federartige Kristalle, l. in W. mit gelber Farbe. Gibt mit $(NH_4)_2S$ wieder das K-Salz $C_{14}H_{15}O_3N_4SK$. — $C_{14}H_{13}O_3N_4SAg$: ockerfarbige, feine Nädelchen (aus h. W.); zers. sich beim Erhitzen. — $(C_{14}H_{13}O_3N_4S)_2Ba$: goldgelbe Nädelchen (aus W.). — $(C_{14}H_{13}O_3N_4S)_2Ca$: mkr. hellgelbe Nädelchen (aus W.). — Mit ammoniakal. Ag-Lsg. gibt die Sulfosäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ einen Silberspiegel unter B. eines ockergelben Prod., das, umkristallisiert, dunkelgelbe Kristalle bildet; analog scheinen FEHLINGsche Lsg. und ammoniakal. Cu-Lsg. zu wirken. — Bei Übergieſsen der Sulfosäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ mit A., Zusatz von H_2SO_4 und Eintragen von $NaNO_2$ entsteht wahrscheinlich die *Verb.* $C_{14}H_{12}N_6 = C_7H_7N : N \cdot C_7H_6 \cdot N \cdot N$ (?); dunkelrote Prismen oder kleine, orangerote Kristalle (aus A.), F. 65°.

Mit Aldehyden gibt die Sulfosäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ unter Abspaltung der Sulfogruppe keine Hydrazone, sondern andere Kondensationsprodd. Mit *Salicylaldehyd* in A. mit konz. H_2SO_4 entsteht das Sulfat, mit HCl das Chlorhydrat der *Verb.* $C_6H_4(OH) \cdot CH(C_7H_6 \cdot N : N \cdot C_7H_5 \cdot NH \cdot NH_2)_2$. — *Sulfat*, $C_{35}H_{36}ON_8 \cdot H_2SO_4$, dunkel-

schwarze Nadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer, l. in wasserfreien Lösungsmitteln mit violettblauer Farbe; färbt sich mit NH_3-Dampf oder -Lsg. orangerot. — *Chlorhydrat*, $C_{35}H_{36}ON_8 \cdot HCl$, dunkelschwarz mit grünem Oberflächenschimmer. — *Nitrat*, $C_{35}H_{36}ON_8 \cdot HNO_3$, aus der aus dem Sulfat mit NH_3 entstehenden Verb. u. konz. HNO_3; schwarz. — Aus dem Sulfat erhält man mit k. wss. NH_3 die *Verb.* $C_{35}H_{34}N_8 = C_6H_4 \cdot CH < \begin{matrix} C_7H_5 \cdot N : N \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot NH_2 \\ C_6H_7 \cdot N : N \cdot C_7H_6 \cdot NH \cdot NH \end{matrix}$; orangerote Kristalle (aus verd. A.), F. 130°; ist sehr empfindlich gegen Säuredämpfe u. gibt mit anorganischen u. starken organischen SS. dem obigen Sulfat entsprechende, dunkel gefärbte Salze. — Mit *Benzaldehyd* und *Nitrobenzaldehyden* reagiert die Sulfosäure $C_{14}H_{16}O_3N_4S$ analog wie mit Salicylaldehyd. — Alkoh. HCl spaltet beim Erwärmen anscheinend die Sulfogruppe ab.

Eine der obigen roten Sulfosäure anloge *Verb.* $C_{12}H_{12}O_3N_4S = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$ (?) entsteht neben wenig Sulfazid beim Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von Diazobenzolchlorid oder besser -sulfat in schlechterer Ausbeute als beim Diazotoluolchlorid. Durch Zers. des mit K-Acetat entstehenden K-Salzes mit HCl erhält man sie in dunkel- oder blauroten Nadeln, wahrscheinlich mit $1 H_2O$. Sie zers. sich schon unter 100° zum Teil und ist in W. anscheinend leichter l. als die entsprechende Toluolverb. Mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. entstehen NH_3, Anilin, m-Phenylendiamin und H_2SO_4. — $C_{12}H_{11}O_3N_4SK$: rotgelbe Kristalle, wahrscheinlich kristallwasserhaltig; ist wie die Toluolverb. als Indikator verwendbar und färbt sich in wss. Lsg. mit Mineralsäuren intensiv blutrot unter Abscheidung der freien S.; CO_2 und H_2S sind ohne Einw. Die h., wss. Lsg. gibt mit HgO das K-Salz der *Sulfosäure* $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot SO_3H$, die in W. und Ä. l. und nicht gefärbt ist. — $C_{12}H_9O_3N_4SK$: rotgelbe Kristalle; die wss. Lsg. gibt mit SS. keine Rotfärbung, mit $CaCl_2$, $BaCl_2$, $AgNO_3$ die entsprechenden Salze, mit $(NH_4)_2S$ das K-Salz der Sulfosäure, $C_{12}H_{12}O_3N_4S$. — $C_{12}H_9O_3N_4SAg$: gelbbrauner, wolliger, mikrokristallinischer Nd., viel schwerer l. als die entsprechende Toluolverb. — Mit konz. H_2SO_4 und $NaNO_2$ gibt die Sulfosäure $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ in A. die *Verb.* $C_{12}H_9N_5 = C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N$ (?); bronzefarbige Blättchen (aus A.), F. 90—91°. — Mit ammoniakal. Ag.-Lsg. liefert die S. einen Silberspiegel, mit Salicylaldehyd u. anderen Aldehyden Kondensationsprodd. (J. f. pr. Chem. [2] **72**. 511—35. 18/11. 1905. Braunschweig. Pharmazeut.-chem. Lab der techn. Hochschule.) BLOCH.

John Theodore Hewitt u. Herbert Victor Mitchell, *Die Konstitution der o-Hydroxyazoverbindungen. Darstellung des Benzolazodimethylcumarins.* Die Vff. haben *4,6-Dimethylcumarin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2118) hydrolysiert und das so erhaltene Alkalicumarinat mit Benzoldiazoniumchlorid und den drei Nitrobenzoldiazoniumsalzen gekuppelt. Die so entstehenden Alkaliazocumarinate sind stark gefärbt und variieren zwischen rot und violett. Beim Ansäuren fallen hellfarbige Anhydride von nebenstehendem Typus aus. Diese momentane Anhydrisierung beweist die Existenz einer Hydroxylgruppe auch in den o-Hydroxyazoverbb. — *Benzolazo-4,6-dimethylcumarin*, F. 199—200°. — *o-, m-, p-Nitrobenzolazo-4,6-dimethylcumarine*, FF. 240—250° unter Zers., 212° und 229° bezw. Die FF. sind korrigiert. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 298. 15/12. 1905.) POSNER.



Hugo Kühl, *Mitteilungen über das Phenol (Acidum carbolicum).* Bei der Dest. von durch längeres Stehen rot gefärbtem Phenol und Erwärmung des Rückstandes

zur Vertreibung des Phenols entsteht ein fester, violettroter, in W. und NH_3 unl. Körper. Die ammoniakal. Phenollsg. färbt sich mit H_2O_2 nach einiger Zeit grün. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit $NaNO_2$ nicht charakteristisch. Beim Erwärmen mit Eisenchloridlsg. entsteht nach dem Abdunsten auf dem Wasserbad ein anfangs schwach rötlich gefärbter Rückstand. (Pharm. Zeitung **50**. 1001. 29/11. 1905.)
BLOCH.

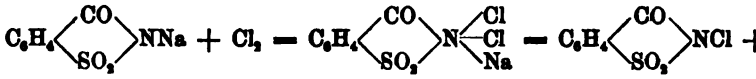
Léon Brunel, *Hydrierungsprodukte der Carvakrols.* Wird Carvakrol bei 160° in Ggw. von Ni hydriert, so entsteht bekanntlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1268; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 268; C. **1904**. I. 453; **1905**. I. 1017) ein Gemisch von 2 stereoisomeren Carvakromenthole. Arbeitet man dagegen bei 120° (1 g Carvakrol pro Stunde, 60 ccm H pro Minute), so bildet sich nur ein Isomeres, Kp. 222°. Bei 160° tritt also eine Nebenrk. auf, die in der intermediären B. des korrespondierenden Ketons, des Carvakromenthons, besteht. Durch die darauffolgende Reduktion des Ketons entsteht dann ein Gemisch der 2 stereoisomeren Carvakromenthole. — *α-Carvakromenthol*, $C_{10}H_{20}O$, gewonnen, jedoch nicht völlig rein, durch häufiges Fraktionieren des erwähnten Gemisches, farbloses Öl, Kp. gegen 219°, Geruch thymian- und safrolartig. — *β-Carvakromenthol*, $C_{10}H_{20}O$, farbloses Öl von angenehmem Minzen- und Safrolgeruch (aus dem Phtalsäureester regeneriert), Kp. 222°, D^0. 0,918, erstarrt bei —10° noch nicht. *Formiat*, $HCOO \cdot C_{10}H_{19}$, farblose, bewegliche Fl. von angenehmem, etwas kampferartigem Geruch, Kp. 229°, D^0. 0,954. *Acetat*, $CH_3COO \cdot C_{10}H_{19}$, farblose, bewegliche Fl. von starkem Geruch, Kp. 231,5°, D^0. 0,933, erstarrt bei —10° noch nicht. *Saures Succinat*, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$, farblose, geruchlose Nadeln aus PAe., F. 74°. *Saures Phtalat*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_{10}H_{19}$, farblose, geruchlose Kristalle aus A., F. 136°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1245—47. [26/12.* 1905.].)
DÜSTERBEHN.

Ed. Lücker, *Zur Kenntnis des Benzaldehyds.* Vf. hat beobachtet, daſs 250 g Benzaldehyd, die sich in einer verschlossenen, halbgefüllten Glasstöpselflasche befanden, sich innerhalb einiger Monate in Benzoesäure verwandelten, eine Erscheinung, die ED. SCHAER damit erklärte, daſs der Benzaldehyd vermutlich mit ozonisiertem O beladen gewesen sei. (Apoth.-Ztg. **20**. 1044—45. 30/12. 1905. Berga.)
DÜSTERBEHN.

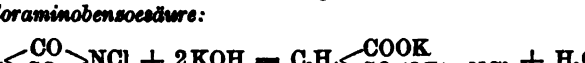
Francis Ernest Francis, *Darstellung und Reaktionen des Benzoylnitrats.* Nach früheren Angaben (LACHOWICZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1281) reagiert Benzoylchlorid und andere Chloride ein- und zweibasischer SS. mit Metallnitraten unter Zers. in Stickoxyde und die entsprechenden organischen Anhydride. Läſst man jedoch Benzoylchlorid mit Silbernitrat bei viel niedrigerer Temperatur reagieren, so entstehen keine Stickoxyde, sondern *Benzoylnitrat*, $C_6H_5 \cdot COONO_2$. Hellgelbes Öl. Zerfällt beim vorsichtigen Erwärmen quantitativ in Stickoxyde und Benzoesäureanhydrid. Bei schnellem Erhitzen erfolgt heftige Explosion. Von Feuchtigkeit wird Benzoylnitrat heftig zers. unter B. von HNO_3 u. Benzoesäure. Bei niedriger Temperatur findet bei der reinen Substanz oder in einem indifferenten Lösungsmittel allmählich Umsetzung in m-Nitrobenzoesäure statt. Bei 0 bis —15° entsteht mit A. Äthylnitrat, mit Bzl., Toluol, Phenetol und Phenol entstehen deren Mononitroverbb. Aus Methylanilin entsteht Phenylmethylnitramin; aus Anilin dagegen Anilinnitrat u. Benzanilid. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 302—3. 4/1.)
POSNER.

Frederick Daniel Chattaway, *Ein Beitrag zur Chemie des Benzoesäuresulfimids.* Wenn man Chlor in eine Lsg. von *Benzoesäuresulfimid* (*Saccharin*) in wss. KOH oder NaOH einleitet, so scheidet sich bei Ggw. der äquivalenten Menge Alkali ein wl., festes, substituiertes Stickstoffchlorid aus, während bei Ggw. überschüssigen Alkalis die Lsg. klar bleibt. In letzterem Falle scheidet sich bei Zusatz einer

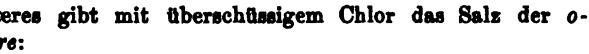
Mineralsäure eine Verb. aus, die je nach der Menge des eingeleiteten Chlors eine *Sulfodichloramino-* oder eine *Sulfomonochloraminosäure* ist. Leitet man Chlor in eine Lsg. von Saccharinnatrium, so fällt *o-Benzoesäure-N-chlorsulfimid* aus:



Diese Verb. ist ll. in überschüssigem Alkali und liefert dabei ein Salz der *o-Sulfochloraminobenzoesäure:*



Letzteres gibt mit überschüssigem Chlor das Salz der *o-Sulfodichloraminobenzoesäure*:

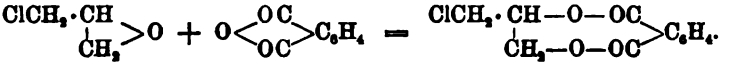


Beide SS. können durch Zusatz von Mineralsäuren in Freiheit gesetzt werden u. sind wl. kristallinische Verbb. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 284—85. 15/12. 1905.) POSNER.

Arthur Walsh Titherley, *Benzoylderivate des Salicylamids.* Die von TITHERLEY u. HICKS (J. Chem. Soc. London **87**. 1207; C. **1905**. II. 1335) für das beständige *Benzoylsalicylamid* vom F. 208° aufgestellte Formel $C_6H_5 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : NH$ ist von EINHORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2792. 3628; C. **1905**. II. 1248 u. 1728) u. AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3256; C. **1905**. II. 1588) bezweifelt worden. Beide Forscher sehen die Verb. als N-Benzoylverb., $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, an. Wenn letztere Annahme richtig wäre, müßte die Verb. anomale Eigenschaften besitzen. Die Verb. gibt keine Eisenchloridrk., wird nicht von NH_3 zersetzt, wie Benzoylbenzamid, und verhält sich auch in anderer Beziehung nicht wie eine N-Benzoylverb. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ liefert die Verb. Benzoylsalicylnitril, was ebenfalls für die O-Benzoylformel spricht. Weitere Unterss. sind im Gange. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 288—89. 15/12. 1905.) POSNER.

William Henry Perkin jun. u. **Robert Robinson**, *Piperonylessigsäureäthylester.* Behandelt man *Piperonylsäure*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot COOH$, mit PCl_5, so erhält man *Piperonylchlorid*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot COCl$. Farblose, kristallinische Substanz, F. 80°, Kp_{25}. 155°. Das Säurechlorid reagiert mit 2 Mol. Natriumacetessigester und liefert die hellgelbe, kristallinische Natriumverb. des *Piperonylacetessigesters*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CO \cdot CNa(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Die entsprechende Cu-Verb., $(C_{14}H_{13}O_6)_2Cu$, kristallisiert aus Toluol in blaugrünen Platten. Der Ester selbst ist ein farbloser Sirup, der l. in Sodalsg. ist und mit alkoh. $FeCl_3$ rotviolette Färbung gibt. Behandelt man die Na-Verb. mit NH_3 und NH_4Cl (vgl. CLAISEN, LIEBIGS Ann. **291**. 70), so wird sie zers. unter B. von *Piperonylessigsäureäthylester*, $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, einer festen, kristallinischen Verb. vom F. 41°, die ebenfalls mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung gibt und eine Kupferverb., $(C_{12}H_{11}O_5)_2Cu$, liefert (Proceedings Chem. Soc. **21**. 287. 15/12. 1905.) POSNER.

Arthur Weinschenk, *Kondensation von Epichlorhydrin mit Phtalsäureanhydrid unter dem Einfluß tertiärer Basen.* Werden äquimolekulare Mengen von *Epichlorhydrin* und *Phtalsäureanhydrid* in Ggw. von etwas Dimethylanilin auf dem Wasserbade erhitzt, so vollzieht sich folgende Rk.:



Das Dimethylanilin, welches nur eine katalytische Wrkg. ausübt, entfernt man

mit verd. HCl. Das Reaktionsprod., *Chlormethylglykolphtalsäureester*, bildet unterhalb 20° eine feste M., zwischen 20 und 30° wird sie fettartig weich; in W. ist sie unl., wl. in A., Ä., ll. in Epichlorhydrin. (Chem.-Ztg. **29**. 1311. 23/12. 1905.) PRAGER.

A. Kalischew, *Über die Darstellung und die Eigenschaften der α-Äthyl-β-cumenyläthylenmilchsäure.* Zur Ausführung der Synthese werden molekulare Mengen von Cuminol und Brombuttersäureester auf Zink gegossen; das abgekühlte Gemisch wird zur Beendigung der Rk. 10 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Man zers. hierauf mit W., behandelt mit H_2SO_4 (1 : 10) und extrahiert mit A. Ausbeute an rohem Oxyester 75—91 %. Eine Reinigung durch Dest. gelingt nicht. Zur reinen *α-Äthyl-β-cumenyläthylenmilchsäure*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, gelangt man, indem man den rohen Ester mit wss. NaOH (1 : 5) verseift und das kristallinische Natriumsalz weiter reinigt. Mit Hilfe von Mineralsäuren erhält man aus diesem die freie S. Durch fraktionierte Kristallisation aus PAe. kann man das anfängliche Prod. in zwei isomere (?) SS. zerlegen, von denen die eine, in Nadeln kristallisierende, in dem Lösungsmittel l., die zweite, in Wärzchen kristallisierende, in ihm unl. ist. Nur das zweite Prod. wurde bislang näher untersucht; F. 124,5 bis 125,5° (aus Bzl.); l. in A., Ä., Bzl., Aceton, Chlf., Essigester; ist schwierig im Wasserdampfstrom destillierbar. — $NaC_{14}H_{19}O_3$; feine Nädelchen; l. in h., wl. in k. W. — $Ba(C_{14}H_{19}O_3)_2 + 4H_2O$; gruppenständige Nädelchen; l. in h., wl. in k. W. — $Ca(C_{14}H_{19}O_3)_2 + 4H_2O$; dem Bariumsalz sehr ähnlich. — $AgC_{14}H_{19}O_3$; in h. W. ll., in k. wl.; beim Kochen zersetzlich. Destilliert man die S. mit 10 %ig. Schwefelsäure, so erhält man unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung das *Isopropylbutenylbenzol*, $C_{13}H_{16}$, von PERKIN (J. Chem. Soc. London **35**. 141):

$$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH + H_2SO_4 = H_2O + CO_2 + C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_2H_5.$$

Dasselbe gibt mit Brom das Dibromid, $C_{13}H_{16}Br_2$, vom F. 77°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 905—10. 26/11. [9/5.] 1905. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

L. Hugounenq u. **A. Morel**, *Über die synthetische Vereinigung der sich von den Albuminen ableitenden Aminosäuren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 859; C. **1905**. I. 1225.) Leitet man einen langsamen Strom von $COCl_2$ in eine wss. Lsg. von je 2 Mol. Tyrosin und NaOH ein, so scheidet sich *symm. Tyrosinharnstoff*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, als weifser, flockiger Nd. ab, der durch Auflösen in A. und Fällen dieser Lsg. mit W. gereinigt wird. Der Körper bräunt sich gegen 150° u. schm. unter Zers. bei 240°; er ist swl. in W., leichter in A. und färbt sich mit MILLONs Reagens rot. — Trägt man in eine eiskalte wss. Lsg. von je 1 Mol. Tyrosin und NaOH tropfenweise 1 Mol. Phenylisocyanat ein, so entsteht neben Diphenylharnstoff der gemischte *Tyrosinphenylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, der durch Auflösen in verd. Alkalilauge und Fällen der Lsg. durch SS., zum Schluſs durch Kristallisation aus A. gereinigt wird. Weifses Kristallpulver, F. 194° unter Zers., swl. in W., leichter in A., gibt mit MILLONs Reagens Rotfärbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 48—49. [2/1.*].) DÜSTERBEHN.

R. P. Kohler und **Gertrude Heritage**, *Die Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und ungesättigten Verbindungen. VII. Komplexe Produkte aus Zimtsäureestern.* Wie in den früheren Abhandlungen wiederholt ausgeführt worden ist, können bei der Rk. zwischen GRIGNARDs Reagens und ungesättigten Estern komplexe Prodd. entstehen, die sich von 2 Mol. des ungesättigten Esters ableiten. In der Regel werden mehrere solcher dimolekularer Prodd. gleichzeitig

gebildet, so daſs es sehr schwierig ist, reine Substanzen zu isolieren. Bei den Zimtsäureestern gelang es jedoch, eine Trennung der verschiedenen Prodd. durchzuführen und den Reaktionsverlauf aufzuklären. Da Phenol leicht quantitativ bestimmt werden kann, wurden für diesen Zweck die Phenylester gewählt. Zunächst wurde durch Unters. der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Zimtsäurephenylester festgestellt, daſs die Phenylester in der Hauptsache ebenso wie die Alkylester reagieren. Dementsprechend entstehen beim Zusatz von Zimtsäurephenylester zu einer im Überschuſs vorhandenen äth., gut gekühlten Phenylmagnesiumbromidlsg. als Prodd. der Rk. die Mg-Derivate des Diphenylpropionsäurephenylesters u. des Diphenylpropiophenons. Diese sind es demnach, die mit weiteren Mengen des ungesättigten Esters unter B. komplexer Verbb. reagieren. Als umgekehrt äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. gut gekühltem, überschüss. Ester zugefügt wurde, wurde eine Verb. $C_{36}H_{30}O_3$ erhalten. Diese Verb. ist der *β-Ketoester*, $(C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_6H_5)COCH_2CH(C_6H_5)_2$. Daraus geht hervor, daſs die Rk. zwischen Mg-Derivaten und ungesättigten Estern durchaus verschieden von der Rk. ist, die zwischen Na-Derivaten und denselben Estern erfolgt. Sie entspricht wahrscheinlich den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad (C_6H_5)_2CHCH:C(OC_6H_5)O\boxed{MgBr} + C_6H_5O\boxed{COCH:CHC_6H_5} = (C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_6H_5)COCH:CHC_6H_5 + MgBrOC_6H_5.$$

$$\text{II.}\quad (C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_6H_5)COCH:CHC_6H_5 + C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_6H_5)C(OMgBr):CHCH(C_6H_5)_2.$$

Das ungesättigte Keton, das das Prod. der ersten Rk. bilden würde, konnte nicht isoliert werden. Das als Prod. der zweiten Rk. entstehende Mg-Derivat gibt mit W. den obigen *β*-Ketoester. Ein zweites dimolekulares Prod. hat die Zus. $C_{36}H_{30}O_2$ und die Struktur $(C_6H_5)_2CHCH(COC_6H_5)COCH_2CH(C_6H_5)_2$. Dieses *β*-Diketon entsteht wahrscheinlich aus dem Mg-Derivat des Diphenylpropiophenons auf dieselbe Weise, wie der *β*-Ketoester aus dem Mg-Derivat des Diphenylpropionsäurephenylesters. Bei weiterer Einw. von Phenylmagnesiumbromid gibt dieses Keton neben anderen Substanzen das Mg-Derivat des tertiären Alkohols $(C_6H_5)_2 \cdot CHCH[C(OH)(C_6H_5)_2]COCH_2CH(C_6H_5)_2$.

Experimentelles. I. Verss. mit *α*-Phenylzimtsäureester. *α-Phenylzimtsäurephenylester*, $C_{21}H_{16}O_2$. B. Das durch Einw. von PCl_5 auf Phenylzimtsäure oder deren Na-Salz entstehende rohe Chlorid wird mit viel überschüssigem Phenol erwärmt, bis keine HCl mehr entweicht, und die entstandene Fl. in h. A. gegossen. Gedrungene Nadeln (aus A. + Chlf.), F. 142°, swl. in A. u. Ä., l. in Aceton und Bzl., ll. in Chlf. — *Triphenylpropiophenon*, $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)COC_6H_5$, entsteht, wenn eine Lsg. von Phenylzimtsäurephenylester einer überschüssigen äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. zugefügt u. das Gemisch nach kurzem Kochen in der üblichen Weise weiter behandelt wird. Kleine, farblose Nadeln (aus Chlf. durch absol. A. gefällt), F. 182°, ll. in Chlf., l. in Bzl., sd. Aceton, swl. in A., Ä. Gibt, wie Benzpinakon u. andere Ketone, bei denen die CO-Gruppe von einer Anzahl komplexer Gruppen umgeben ist, weder ein Hydrazon, noch ein Oxim. Ein ähnlicher „sterischer" Einfluſs macht sich bei den Rkk. des Mg-Derivats geltend. Im Gegensatz zu anderen Mg-Derivaten reagiert es mit Halogenen u. Säurechloriden nicht, und Substanzen, die einen Ersatz von Mg durch H veranlassen, wirken nur langsam ein.

II. Zimtsäurephenylester und Phenylmagnesiumbromid. *Verbindung* $C_{36}H_{30}O_3$ (s. Einleitung), lange Nadeln (aus Chlf. + absol. A.), F. 180—182°, ll. in Chlf., Bzl., l. in Essigester u. sd. Aceton, swl. in A., Ä. Wird durch alkoh. KOH leicht verseift. Dabei entsteht neben Phenol und CO_2 eine Verb. $C_{22}H_{26}O$, die ein gesättigtes Keton darstellt. Nadeln (aus absol. A.), F. 130°. Durch Kochen mit

Hydroxylamin in alkoh. Lsg. wird sie in das *Oxim* $C_{29}H_{27}ON$ (Nadeln, aus A., F. 115 bis 116°, ll. in A. u. Ä., unl. in W.) übergeführt, das durch die BECKMANNsche Umlagerung in ein substituiertes *Säureamid*, $C_{29}H_{27}O$, umgewandelt wird. Das letztere wird beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr in β,β-Diphenylpropionsäure und β,β-Diphenyläthylaminhydrochlorid gespalten. Das Keton $C_{29}H_{26}O$ ist demnach *Tetraphenylpentanon*, $[(C_6H_5)_2 \cdot CHCH_2]_2CO$. Für das ursprüngliche Prod. $C_{36}H_{30}O_2$ kann dann nur die Formel $(C_6H_5)_2CHCH(CO_2C_6H_5)COCH_2CH(C_6H_5)_2$ in Betracht kommen.

III. Zimtsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid. Der Reaktionsverlauf bei Einw. des Esters auf überschüssige Mg-Verb. ist früher (Amer. Chem. J. **33**. 35; C. **1905**. I. 522) beschrieben worden. Als umgekehrt die Mg-Verb. auf überschüssigen Ester einwirken gelassen wurde, wurde ein *Methylester*, $C_{31}H_{28}O_2 = (C_6H_5)_2CHCH(CO_2CH_3)COCH_2CH(C_6H_5)_2$ (feine Nadeln, aus Chlf. + A., F. 211—213°, ll. in Chlf., Bzl., swl. in A., Ä.) erhalten, der dem unter analogen Bedingungen aus Zimtsäurephenylester erhaltenen Phenylester entspricht. Beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr wird derselbe in 2 Mol. Diphenylpropionsäure, CH_3OH u. CO_2, gespalten. — *Benzoyltetraphenylpentanon*, $(C_6H_5)_2CHCH(COC_6H_5) \cdot COCH_2CH(C_6H_5)_2$, wurde nahezu bei allen Versa. mit Zimtsäureestern erhalten. Er scheidet sich in beträchtlicher Menge aus, wenn die Mutterlauge des zuletzt beschriebenen Esters mit A. verd. wird, oder wenn der Methylester in eine sd. Lsg. der Mg-Verb. eintropfen gelassen wird. Nadeln (aus Aceton + A.), F. 166°, ll. in Chlf., Aceton, l. in A., wl. in Ä. Beim Kochen mit alkoh. KOH wird hauptsächlich Tetraphenylpentanon und Kaliumbenzoat erhalten, während beim Kochen mit konz. wss. KOH hauptsächlich Diphenylpropiophenon und diphenylpropionsaures K entstehen. Beide Rkk. treten ein, wenn das Keton mit konz. HCl im Rohr erhitzt wird. — Wird das Gemisch der äth. Lsgg. von Ester und Mg-Verb. vor der Behandlung mit Eisw. 3—4 Stdn. lang gekocht, so kann aus den Reaktionsprodd. in geringer Menge der tertiäre Alkohol $C_{42}H_{36}O_2 = (C_6H_5)_2CHCH[C(C_6H_5)_2OH]COCH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, isoliert werden. F. 153°, ll. in Aceton, Chlf., l. in A. Wird beim Erhitzen auf 270—300°, sowie beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 200° in Benzophenon und Tetraphenylpentanon gespalten. (Amer. Chem. J. **34**. 568—80. Dez. [Juni] 1905. BRYN MAWR Coll. Chem. Lab.) ALEXANDER.

L. Baidakowski, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Zimtaldehyd und α-Brompropionsäureester.* 25 g Zimtaldehyd u. 34,5 g α-Brompropionsäureester werden im Kohlensäurestrom auf ein frisch bereitetes Kupferzinkpaar gegossen. Nach Beendigung der Rk. vers. man das Prod. derselben mit schwefelsäurehaltigem W. u. extrahiert mit Ä. Ausbeute an rohem Oxyester: 95—100 %. Die B. des Oxyesters vollzieht sich folgendermaßen:

1. $CH_3 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5 + Zn = CH_3 \cdot CH(ZnBr) \cdot COOC_2H_5$;
2. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO + CH_3 \cdot CH(ZnBr) \cdot COOC_2H_5 = C_6H_5 \cdot CH : CH(OZnBr) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$;
3. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OZnBr) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5 + H_2O = ZnBr(OH) + C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$.

Der Oxyester kann unvers. weder bei normalem Druck, noch im Vakuum destilliert werden. In gleicher Weise wird zerfällt der rohe Oxyester unter Wasserabspaltung bei der Verseifung mit 10 %ig. Kalilauge oder 10 %ig. Schwefelsäure. Stets wird die *Cinnamenylcrotonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$, PERKINs gebildet. Verseift man den Oxyester mit 5 %ig. Barytwasser in der Kälte, so erhält man das Bariumsalz der Oxysäure, $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, in Form von silberglänzenden Blättchen. Die aus diesem Salz dargestellte *Oxysäure*, $C_{12}H_{14}O_3$, ist ein sirupöses Öl. Beim Kochen desselben mit 10 %ig. Schwefelsäure entsteht

ebenfalls, wie aus dem rohen Ester, Cinnamenylcrotonsäure. Aus der rohen Oxysäure entstehen nebenher beim Destillieren mit 10 %ig. Schwefelsäure ein Lakton und ein ungesättigter *Kohlenwasserstoff*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$, vom Kp. 240 bis 260°, den MARKOWNIKOW (LIEBIGs Ann. **234**. 113—14; C. **86**. 720) aus der kaukasischen Naphta isoliert hat. Der KW-stoff addiert 4 Atome Brom unter B. eines *Tetrabromids*, $C_{11}H_{12}Br_4$, vom F. 152—156° (unter Zers.); glänzende, kleine Blättchen (aus Eg.); ll. in Ä., Bzl., l. in A., wl. in Lg., PAe., k. Eg.

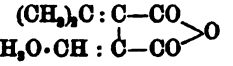
Die oben beschriebene Cinnamenylcrotonsäure addiert ebenfalls leicht 4 Atome Brom u. liefert ein Prod. vom F. 130° (unter Zers.); ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in Lg., PAe.; unl. in W. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 896—902. 26/11. [9/5. 1905.] Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

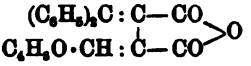
L. Baidakowski, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und α-Brompropionsäureester; Synthese des α-Methylcumarins.* Bei der Einw. von Zink oder einem Zinkkupferpaar auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und α-Brompropionsäureester läfst sich nach der Synthese REFORMATSKIs eine Oxysäure, $HO \cdot C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, oder genauer deren Ester, erwarten. In der Tat geben 40 g Salicylaldehyd und 60 g Brompropionsäureester 58 g rohen Oxysäureester (ca. 80 %). Denselben durch Dest. zu reinigen gelang indessen nicht; es entstehen hierbei *Salicylaldehyd* (50 %) und *α-Methylcumarin* (16 %) vom F. 90°:

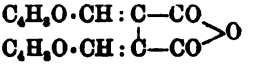
$$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5 = H_2O + C_2H_5OH + \begin{matrix} C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \\ | \quad\quad\quad | \\ O \text{———} C : O \end{matrix}.$$

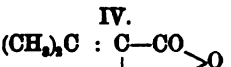
(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 902—5. 26/11. [9/5.] 1905. Kiew. Univ.-Lab.) LUTZ.

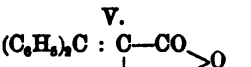
Hans Stobbe u. **Richard Eckert**, *Eine Parallele farbiger Furyl- und Phenylfulgide.* (*11. Abhandlung über Butadiënverbindungen.*) Die chromophoren Eigenschaften des Furylrestes sind stärker als diejenigen des Phenylrestes. Diese Regel bestätigt sich auch bei den Fulgiden. Die Vff. haben drei verschiedene furylsubstituierte Fulgide dargestellt und mit den entsprechenden Phenylfulgiden verglichen:

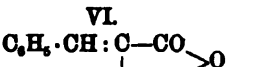
I.

hellorange

II.

bichromatrot

III.

rotbraun

IV.

hellgelb

V.

orangerot

VI.

citronengelb

Die vorstehende Tabelle zeigt die bei Anhäufung von Phenyl- und Furylresten eintretende Farbvertiefung, ferner die Unterschiede in der Körperfarbe bei den miteinander vergleichbaren Fulgiden I. u. IV., II. u. V., III. u. VI. Ähnliche Unterschiede zeigen sich im Absorptionsspektrum der Lsgg., wofür im Original zahlenmäfsige Angaben gemacht sind. Auch die drei furylierten Fulgensäuren sind gefärbt (gelb), zum Teil im Gegensatze zu den analogen phenylierten Verbb.

α-Furyl-δ,δ-dimethylfulgensäure, $HO_2C \cdot C[: C(CH_3)_2] \cdot C(: CH \cdot C_4H_3O) \cdot CO_2H$. B. Aus *Furol, Dimethylitakonsäureester* und Na in A. Gelblichweifse, rhombenförmige Gebilde aus 20 %ig. Essigsäure; erweicht bei 204°, schmilzt unter Zers. bei 218°. Liefert mit Acetytchlorid im Kältegemisch *α-Furyl-δ,δ-dimethylfulgid*, $C_{12}H_{10}O_4$ (I.), hellorange, monokline Prismen (aus PAe.), F. 63°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., CS_2, l. in

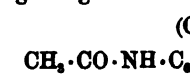
konz. H_2SO_4 mit gelber, dann grünbrauner, schliefslich rotbrauner Lsg. — *α-Furyl-δ,δ-diphenylfulgensäure*, $HO_2C \cdot C[:C(C_6H_5)_2] \cdot C(:CH \cdot C_4H_3O) \cdot CO_2H$. B. Aus *Diphenylitakonsäureester*, *Furol* und Na in A. Gelblich schimmernde Blättchen aus Bzl. mit 1 Mol. Bzl.; die benzolfreie Verb. färbt sich bei 187° dunkler und schm. unter Zers. bei 202°; ll. in Ä., A., Chlf., wl. in Bzl. Na-Salz, weifse Tafeln (aus 70%ig. A.) mit Kristallalkohol oder Kristallwasser. — *α-Furyl-δ,δ diphenylfulgid*, $C_{22}H_{14}O_4$ (II.), dunkelrote Prismen aus CS_2 mit 1 Mol. CS_2; die CS_2-freie Verb. ist dichromatrot, F. 156°, ll. in Chlf., Bzl., etwas schwerer in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit grüner, dann brauner Farbe. — *α,δ-Difurylfulgensäure*, $HO_2C \cdot C(:CH \cdot C_4H_3O) \cdot C(:CH \cdot C_4H_3O) \cdot CO_2H$. B. Aus 3 Mol.-Gew. Furol u. 2 Mol.-Gew. Bernsteinsäureester mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat. Hellgelb, färbt sich bei 180° dunkler, schm. bei 227—228° unter Zers., l. in konz. H_2SO_4 mit grüner, dann roter, schliefslich braunroter Farbe u. grünlicher Fluoreszenz. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht *Difurylfulgid*, $C_{14}H_8O_5$ (III.), braunrote, rhombische Kristalle (aus Chlf.), erweicht bei 197°, schmilzt bei 204°, sl. in Chlf., Bzl., schwerer in Ä., CS_2. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4075—81. 23/11. [29/12.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

Hans Stobbe und **Albert Küllenberg**, *Gelbe Nitrotriphenylfulgensäuren und ihre roten Fulgide (12. Abhandlung über Butadiënverbindungen)*. *o-*, *m-* u. *p-Nitrotriphenylfulgensäure*, $HO_2C \cdot C[:C(C_6H_5)_2] \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$, erhält man durch Kondensation von *o-*, *m-* oder *p-Nitrobenzaldehyd* mit *Diphenylitakonsäureester*. Alle drei SS. lassen sich durch Acetylchlorid leicht anhydrisieren. $KMnO_4$ in Ggw. von Soda oxydiert unter B. von Benzophenon u. Nitrobenzaldehyd, bezw. Nitrobenzoesäure. Reduktion mit $FeSO_4 + NH_3$ führt zu den entsprechenden Aminotriphenylfulgensäuren. Sowohl die drei Nitrosäuren wie auch ihre Salze sind gelb, die Fulgide sind rot, und zwar ist die Körperfarbe des o-nitrierten Fulgids dunkelrubinrot bis orangerot, des m-nitrierten dunkelorangerot, des p-nitrierten orange; alle drei Fulgide kristallisieren im monoklinen System und zeigen Pleochroismus der Kristalle. Entgegen der Körperfarbe verstärkt sich die Lösungsfarbe der drei Fulgide (in Chlf.) von der o- zur p-Reihe, so dafs das p-nitrierte Fulgid in Lsg. die tiefste Nuance zeigt.

α-o-Nitrophenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure, $C_{24}H_{17}O_6N$, hellgelbe Nadeln (aus 50%igem A.) mit 1 Mol. A., F. 223—224° (Zers.), ll. in A., Eg., wl. in Ä. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{24}H_{15}O_6N$, gelbe Blättchen (aus W.), gelbe, monokline Prismen (aus 50%igem A.). Piperidinsalz, $C_{24}H_{17}O_6N \cdot (C_5H_{11}N)_2$, hellgelbe Nadeln, F. 201—202° (Zers.). — *α-o-Nitrophenyl-δ,δ-diphenylfulgid*, $C_{24}H_{15}O_5N$, rubinrote, monokline Kristalle aus Acetylchlorid, F. 207—208°; aus Chlf. blutrote Kristalle oder gelbe, chloroformhaltige Nadeln. Wl. in A., Ä., l. in 60 Tln. Bzl. und in 20 Tln. Chlf. — *α,m-Nitrophenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure*, $C_{24}H_{17}O_6N$, weifse, ätherhaltige Blättchen oder Prismen aus Ä. + PAe., wird bei 120° gelb und trübe, schm. bei 221—222° unter Zers.; aus verd. Essigsäure kristallisieren direkt gelbe Blättchen, ll. in A., Eg., zll. in Ä. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{24}H_{15}O_6N$, schwachgelbe Blättchen mit Kristallwasser (aus 50%igem A.). Piperidinsalz, $C_{24}H_{17}O_6N(C_5H_{11}N)_2$, schwachgelbe Nadeln, F. 177 bis 178° unter Zers. — *m-Nitrophenyldiphenylfulgid*, $C_{24}H_{15}O_5N$, orangerote Nadeln aus Chlf. + A., monokline Prismen aus Bzl., F. 194—195°; zwl. in A., Ä., l. in 6 Tln. Chlf. und in 8 Tln. Bzl. — *α-p-Nitrophenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure*, $C_{24}H_{17}O_6N$, gelbe Prismen aus Eg. + W., F. 238° unter Zers., sl. in A., Eg., sonst wl. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{24}H_{15}O_6N$, hellgelbe Prismen mit wechselndem Wassergehalt (aus 80%ig. A.). Piperidinsalz, $C_{24}H_{17}O_6N(C_5H_{11}N)_2$, gelbe Nadeln, F. 181—182° unter Zers. — *α-p-Nitrophenyl-δ,δ-diphenylfulgid*, $C_{24}H_{15}O_5N$, orangefarbene, monokline Tafeln (aus Acetylchlorid), F. 228°; die aus Chlf. kristallisierte Substanz schm. bei 224°. L. in

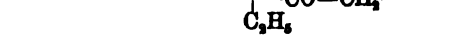
95 Tln. Bzl. und in 65 Tln. Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4081—87. 29/12. [25/11.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

Hans Stobbe und **Albert Küllenberg**, *Aminotriphenylfulgensäuren (13. Abhandlung über Butadiënverbindungen).* *o*-, *m*- und *p*-*Aminotriphenylfulgensäure*, $HO_2C \cdot C[:C(C_6H_5)_2] \cdot C(:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$, werden durch Reduktion der entsprechenden Nitrosäuren (vgl. das vorstehende Ref.) mit ammoniakal. Eisenvitriollsg. dargestellt. Sie haben gelbe Farbe, lösen sich in Salzsäure und geben gut kristallisierende Piperidinsalze, deren Zus. die Bibasizität der SS. bestätigt. Durch Acetylchlorid werden die Aminotriphenylfulgensäuren anhydrisiert unter B. von Acetaminotriphenylfulgiden (siehe nebenstehende Formel).



α-o-Aminophenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure, $C_{24}H_{19}O_4N$, hellgelbe, amorphe Masse, F. 175—177° unter Zers. $Ag_2 \cdot C_{24}H_{17}O_4N$, weiße Flocken. Piperidinsalz, $C_{24}H_{19}O_4N(C_5H_{11}N)_2$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 192—193° unter Zers. — *α-m-Aminophenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure*, $C_{24}H_{19}O_4N$, schwachgelbe, monokline Prismen, F. 224° (Zers.). Piperidinsalz, $C_{24}H_{19}O_4N(C_5H_{11}N)_2$, schmutziggelbe Nadeln, F. 177—178° (Zers.). — *α-p-Aminophenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure*, $C_{24}H_{19}O_4N$, amorph, ll. in A., Ä., wl. in W. Piperidinsalz, $C_{24}H_{19}O_4N(C_5H_{11}N)_2$, dunkelgelbe Kristalle, F. 182—183° (Zers.). Cu-Salz, $Cu \cdot C_{24}H_{17}O_4N$, hellbrauner, amorpher Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4087 bis 4090. 29/12. [25/11.] 1905. Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

Georges Leser, *Über das Acetylcyklohexanon.* Durch Kondensation von Cyklohexanon mit Essigester in Ggw. von Na entsteht in ziemlich mäßiger Ausbeute das *Acetylcyklohexanon* (I.), Fl. von starkem, durchdringendem Geruch, Kp_{18}. 111—112°, D^0. 1,0782, n_D^0 = 1,51384, Mol.-Refr. = 39,09, berechnet für die Ketoenolform = 39,1. Gereinigt wird das Acetylcyklohexanon auf dem Wege über die Kupferverb. $(C_8H_{11}O_2)_2Cu$, stahlgraue Blättchen aus A. Das Acetylcyklohexanon ist l. in Alkalien; es bildet ein Monosemicarbazon vom F. 159° u. ein Dioxim. Wird die alkal.



Lsg. mit der äquimolekularen Menge Alkali bereitet, so gelingt es leicht, die K- und Na-Salze zu isolieren; dieselben sind an der Luft äußerst veränderlich und zers. sich in der Hitze sofort unter Sprengung des Hexamethylenringes. SS. fällen dann aus der alkal. Lsg. *Acetylcapronsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$, F. 30°, Kp_{15}. 184—185°, liefert bei der Oxydation mittels Natriumhypobromit in der Kälte Bromoform und *Pimelinsäure* vom F. 103°.

Das Acetylcyklohexanon besitzt ein bewegliches H-Atom, welches durch KW-stoffreste ersetzt werden kann. Das *Acetyläthylcyklohexanon* (II.), Kp. 238—240°, besitzt keine der für die γ-Diketone charakteristischen Eigenschaften mehr. Bei der Einw. von h. Alkalilauge tritt einerseits Abspaltung der Acetylgruppe und B. von *Äthylcyklohexanon-2*, Kp. 182—183°, andererseits Hydrolyse unter B. einer äthylierten Ketonsäure ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1032—33. [11/12.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 73. Abhandlung. 1. Über Methenverbindungen. Im Laufe der Zeit ist eine ganze Anzahl hydroaromatischer u. analoger Verbb. bekannt geworden, die eine Methylengruppe in semicyklischer Bindung enthalten. Terpene mit semicyklischer CH_2-Gruppe hat

SEMMLER vorgeschlagen als Pseudoterpene zu bezeichnen; da aber diese KW-stoffe nicht unechte, sondern besonders charakteristische Terpene sind, und da bei analogen Verbb., die anderen Reihen angehören, die Nomenklatur versagt, so bezeichnet Vf. die ungesättigte CH_2-Gruppe, wie sie z. B. im Limonen, Carvon, Citronellal, Isopulegon, in den von AUWERS und ZINCKE untersuchten Phenolderivaten etc. vorkommt, zumal sie sich anders verhält wie Methylen in einer Kohlenstoffkette, als *Methen*. Die Verb. I. wäre somit als *Methencyklopentan* (*Methencyklopentamethylen*), II. als *Methencykloheptan* etc., das β-Phellandren III. als *Δ^1-Methen-(1)-isopropyl-(4)-cyklohexen* oder *Methen-(1)-isopropyl-(4)-tetrahydrobenzol* zu bezeichnen.

I. $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C : CH_2$ II. $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C : CH_2$ III. $\begin{matrix} & CH_2\cdot CH_2\cdot C : CH_2 \\ & | \\ C_3H_7\cdot & CH\cdot CH : CH \end{matrix}$

2. Über β-Phellandren. Oxydiert man β-Phellandren aus Wasserfenchelöl mit $KMnO_4$, so erhält man einen Glykol, der durch H_2O-Abspaltung leicht in Tetrahydrocuminaldehyd übergeht (LIEBIGs Ann. **340**. 12; C. **1905**. II. 550). Da sich dieser Aldehyd im Wasserfenchelöl findet, so fragt es sich, ob er natürlich darin enthalten ist, oder ob er sich erst aus dem oxydablen β-Phellandren bei der Gewinnung des Öles bildet.

Schüttelt man, um diese Frage zu entscheiden, 50 g β-Phellandren u. 50 ccm W. in einer etwa 3 l haltenden, mit Sauerstoff gefüllten Flasche bei Sommertemperatur im Sonnenlichte, so wird der O schnell verbraucht und muſs dementsprechend ersetzt werden; nach etwa dreitägigem Schütteln läſst die Absorption nach, das Öl ist dann dickflüssig u. manchmal schwerer als W. geworden. Destilliert man nun mit Wasserdampf, so enthalten die zuerst übergehenden Anteile hauptsächlich unverändertes Phellandren (35—36%), trotzdem geben sie, wie auch die nachfolgenden, mit Semicarbazidlsg. ein Semicarbazon (Gesamtausbeute etwa 5%; sie steigt bis auf etwa 10%, wenn jedesmal nur 10 g Kohlenwasserstoff oxydiert werden). In dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Reaktionsprod. ist ein Glykol nicht enthalten. Aus dem der Zus. $C_9H_{14} : N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ entsprechenden *Semicarbazon*, F. 183—184°, läſst sich durch Oxalsäure oder auch H_2SO_4 ein *ungesättigtes Keton*, $C_9H_{14}O$, Kp. 220—224°, Kp_{15}. 103—106°, D^{26}. 0,9387, n_D^{26} = 1,4788, regenerieren, das im Geruch dem Tetrahydrocuminaldehyd sehr ähnlich ist. Dieses Keton verbindet sich leicht mit $NaHSO_3$, bleibt beim Behandeln mit Na-Hypobromit fast unverändert und gibt mit H_2S in alkoh.-ammoniakal. Lsg. fast quantitativ eine (aus Chlf. + A.) undeutlich kristallisierende *Schwefelverb.*, F. 121—122°. Bei der Reduktion mit Na in feuchter äth. oder alkoh. Lsg. entsteht aus ihm zu etwa 10% ein gesättigter, wie Terpineol riechender A., der sich in Eisessiglsg. durch CrO_3 glatt zu einem cuminaldehydartig riechenden *gesättigten Keton*, $C_9H_{16}O$, F. des Semicarbazons 188°, oxydieren läſst; dieses liefert beim oxydativen Abbau mit CrO_3 in schwefelsaurer Lsg. *β-Isopropyladipinsäure*, so daſs also das durch Oxydation des β-Phellandrens mit freiem Sauerstoff entstehende ungesättigte Keton, $C_9H_{14}O$, *Δ^1-Isopropyl-(1)-hexenon-(4)* ist (IV.). Daraus ergibt sich einmal, daſs der im Wasserfenchelöl aufgefundene Tetrahydrocuminaldehyd ein ursprünglicher Bestandteil dieses äth. Oles ist, und ferner, daſs die Oxydation einer ungesättigten Verb. mit $KMnO_4$ ganz anders verläuft wie die bei Ggw. von W. durch freien O eingeleitete. Auch beweist der Oxydationsverlauf die Richtigkeit der Anschauung, daſs bei Autoxydation von Äthylenverbb. sich zunächst unter Lsg. der Doppelbindung freier Sauerstoff anlagert, während die $KMnO_4$-Oxydation mit der Anlagerung zweier OH-Gruppen einsetzt. β-Phellandren verhält sich somit gegen Luftsauerstoff ganz analog, wie es die von HARRIES studierten ungesättigten Verbb. gegen Ozon tun.

Bemerkenswert ist übrigens, wie der Geruch der cyklischen Ketone durch die Stellung des CO zum Isopropyl beeinflußt wird; so scheint o-Stellung Menthongeruch, m-Stellung Carvongeruch und p-Stellung cuminartigen Geruch hervorzubringen.

Das Isopropyl-(1)-hexenon-(4) läßt sich noch auf einem anderen Wege, nämlich durch Oxydation des *β-Phellandrenglykols* (V.) mittels CrO_3 in schwefelsaurer Lsg. erhalten; dabei wurde ferner beobachtet, daß der Glykol beim Kochen mit verd. H_2SO_4 neben Tetrahydrocuminaldehyd wahrscheinlich *Dihydrocuminalkohol* VI. liefert.

IV. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ / $C_3H_7 \cdot CH \cdot CH : CH$

V. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2OH$ / $C_3H_7 \cdot CH \cdot CH : CH$

VI. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_2OH$ / $C_3H_7 \cdot CH \cdot CH : CH$

Reduziert man das bei 87° schm. Aldoxim des aus *β*-Phellandrenglykol erhältlichen Tetrahydrocuminaldehyds in alkoh. Lsg. mit Na, so erhält man geringe Mengen einer Base, deren Carbamid bei 160° schm.; dieses unterscheidet sich nicht von jener Verb., die neben Cuminylaminharnstoff aus Nitro-*β*-phellandren gewonnen wird (LIEBIGs Ann. **340**. 8; C. **1905**. II. 549), so daß anzunehmen ist, daß die auf letzterem Wege erhaltene Verb. sich auch vom tetrahydrierten Cuminylamin ableitet. Damit ist ein wenn auch nicht absolut beweisendes Argument für die früher angegebene Formel des Nitro-*β*-phellandrens gewonnen.

Die Frage, ob im äth. Öle von Eucalyptus amygdalina neben *α*-Phellandren auch das *β*-Isomere vorkomme, hat sich unter Benutzung der neu gewonnenen Hilfsmittel — Oxydation des KW-stoffes mit $KMnO_4$ und Verhalten des dabei entstehenden Glykols gegen verd. H_2SO_4, sowie Verhalten des KW-stoffes gegen O — vorläufig dahin entscheiden lassen, daß das zu den Verss. benutzte Öl höchstens ganz geringe Mengen *β*-Phellandren enthalten haben kann. Die Verss. sollen jedoch gelegentlich mit neuem Material wiederholt werden. (LIEBIGs Ann. **343**. 28 bis 40. 29/11. [9/8.] 1905. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 74. Abhandlung. *Zur Kenntnis des Cyklohexanons.* 1. Bromsubstitutionsprodukte des Cyklohexanons. Vgl. hierüber das Ref. nach Nachr. k. Ges. Wiss. Götting.; C. **1905**. II. 676.

2. Über Cyklohexanonisoxim. Daß dem *Hexanonisoxim* und der durch Hydrolyse daraus entstehenden *ε-Amino-n-capronsäure* die Formeln I. und II. zukommen, hat Vf. schon früher nachgewiesen, den Beweis jedoch nunmehr durch Aboxydation der Amidocapronsäure mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zur normalen *Adipinsäure* vervollständigt. In gleicher Weise läßt sich die durch Aufspaltung des *Suberonisoxims* entstehende *ζ-Amino-n-heptylsäure* schon in der Kälte zu normaler *Pimelinsäure* oxydieren.

I. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ > NH / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$ >

II. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

III. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C$ < OH, $CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$

IV. $CH_2 \cdot CH : C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$

V. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CH \cdot CO_2H$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$

Reduziert man Hexanonisoxim in amylalkoh. Lsg. mit Na, so wird ein großer Teil des Isoxims hydrolytisch bis zur ungesättigten Fettsäure aufgespalten, der niedriger sd. Anteil (Kp. 120—150°) der entstehenden flüchtigen Basen enthält aber nicht, wie früher angenommen (LIEBIGs Ann. **324**. 292; C. **1902**. II. 1507), Hexa-

methylenimin, sondern das gesättigte *Cyklohexylamin*, $C_6H_{11}NH_2$, Kp. 135—138°, D^{24}. 0,863, n_D^{24} = 1,4575; Chlorhydrat, F. 203—204°; Benzoylverb., F. 149°; Harnstoff, aus dem Chlorhydrat mittels KCNO darstellbar, F. 195—196°; Jodmethyladditionsprod. $C_6H_{11}N(CH_3)_2J$, F. 260°. Die Base könnte wohl während der Reduktion infolge von Ringsprengung und darauffolgender Ringschliefsung entstanden sein. Demnach müfste das Hexamethylenimin in den niedriger als 140° sd. Anteilen enthalten sein.

3. Hexensäuren aus ε-Leucin. Die durch Umsetzung von ε-Aminocapronsäure aus Hexanonisoxim mittels HNO_2 entstehende *ε-Oxycapronsäure* (LIEBIGs Ann. **312**. 190; C. **1900**. II. 632) liefert bei der Wasserabspaltung infolge partieller Bindungsverschiebung ein Gemisch von *δ,ε-* u. *γ,δ-Hexensäure*, was daraus hervorgeht, dafs die mit Wasserdampf abgeblasene ungesättigte Säure kein einheitliches Kalksalz liefert und auch höher siedet, als FICHTER u. LANGGUTH für reine *δ,ε*-Hexensäure angegeben haben.

4. Über Cyklohexen-(Tetrahydrobenzol-)nitrosochlorid. Tetrahydrobenzol addiert als solches NOCl, wenn man eine Mischung aus 1 ccm des KW-stoffs mit 2 ccm Eg. und 1,25 ccm Äthylnitrit unter guter Kühlung allmählich mit 0,8 ccm kons. HCl versetzt. Die Anlagerung erfolgt weit langsamer als z. B. bei Verbb. vom Typus $R \cdot C(CH_3) : CH \cdot R$; die einmal entstandene Verb. erweist sich aber als bedeutend beständiger, als es Nitrosochloride sonst zu sein pflegen.

5. Über die synthetische Darstellung von 1,2-Methylcyklohexanon. Das aus Methyl-(1)-cyklohexanon-(3) darstellbare *Δ^1-Tetrahydrotoluol* läfst sich bequemer u. in reinerem Zustande erhalten, wenn man nach GRIGNARD aus Hexanon und Jodmethyl das Methyl-(1)-cyklohexanol-(1) aufbaut und diesem Wasser entzieht (vgl. SABATIER, C. **1904**. II. 219); auf dem früher angegebenen Wege (LIEBIGs Ann. **329**. 368; C. **1904**. I. 516) läfst sich der KW-stoff dann in das Methyl-(1)-cyklohexanon-(2) überführen.

6. Über Cyklohexenessigsäure, mitbearbeitet von **Eduard Isaac**. Cyklohexanon läfst sich bei Ggw. von Zn oder Mg mit Bromessigester zum *Hexanolessigester* III. kondensieren; dieser Ester geht unter Wasserabspaltung leicht in *Hexenessigester* über, aus dem sich durch Verseifen *Cyklohexenessigsäure* IV. oder V., F. 37—38°, Kp_{12}. 140°, erhalten läfst, die fettsäureartig riecht und beim Stehen im offenen Gefäfse sich allmählich verflüchtigt. Die S. nimmt in äth. Lsg. Brom auf und liefert als Hauptprod. eine jedenfalls *zweifach gebromte Cyklohexanessigsäure*, $C_8H_{12}O_2Br_2$, farblose Prismen (aus Ä. + Lg.), F. 119—120°, die sich beim Erwärmen mit Alkalicarbonat unter Abscheidung eines schweren, mit Wasserdampf flüchtigen Öles zersetzt.

Bei der Oxydation der Hexenessigsäure in der Kälte (0°) mittels $KMnO_4$ in schwach alkal. Lsg. bildet sich nicht Hexanon, sondern eine Verb. mit 7 C-Atomen, die aber nicht die Eigenschaften eines Aldehyds besitzt; danach dürfte Formel V. für die Hexenessigsäure ausgeschlossen sein. (LIEBIGs Ann. **343**. 40—53. 29/11. [9/8.] 1905. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 75. Abhandlung. *Über die Überführung von Ketonen und Aldehyden in Basen*, mitbearbeitet von **Karl Hüttner** und **Johannes Altenburg**. Die LEUCKARTsche Rk., die Umsetzung von Ketonen und Aldehyden mit NH_4-Formiat zu Basen bezw. deren Formylverbb. (J. f. pr. Chem. II. **44**. 330; C. **90**. I. 902) läfst sich in ihrem Verlaufe so deuten, dafs zunächst das NH_4-Salz dissociiert und NH_3 sich an die CO-Gruppe anlagert, dann tritt die nunmehr freie Ameisensäure als Reduktionsmittel

in Wrkg., u. die durch Anlagerung von NH_3 an CO entstandene OH-Gruppe wird durch H ersetzt:

$$R_2CO + NH_3 = R_2C(OH)NH_2;$$
$$R_2C(OH)NH_2 + HCO_2H = R_2CH \cdot NH_2 + CO_2 + H_2O.$$

Bei dieser Annahme ist es ohne weiteres verständlich, warum sich im Laufe der Rk. neben primären auch sekundäre und tertiäre Basen bilden können; das wird dann der Fall sein, wenn einmal entstandene primäre oder sekundäre Base Gelegenheit findet, an Stelle von NH_3 mit noch vorhandenem Aldehyd oder Keton in Rk. zu treten.

Die durch die beiden Gleichungen veranschaulichte Rk. wird bei der Temperatur einsetzen, bei der NH_4-Formiat genügend in NH_3 und HCO_2H dissociiert ist, und wird vollständig dann verlaufen, wenn die als Reaktionsprod. auftretende Base bei ihrem Entstehen dem Reaktionsgemisch entzogen wird. Ist das im Reaktionsgemisch entstandene Salz der zuerst gebildeten primären Base bei der herrschenden Temperatur auch dissociiert, u. vermag die Base, bevor sie durch B. einer Formylverb. unwirksam wird, ihrerseits mit CO zu reagieren, so entsteht sekundäre, und schließlich, wenn die angenommenen Voraussetzungen auch für diese erfüllt sind, tertiäre Base. Danach sollte also die Anwesenheit freier S. den einheitlichen Verlauf der NH_4-Formiatrk. begünstigen, u. ferner würde sich eine neue Darstellungsmethode für sekundäre u. tertiäre Basen ergeben, wenn sich anstatt des NH_3 selbst substituierte primäre oder sekundäre Basen bei Ggw. freier Ameisensäure mit Aldehyden und Ketonen umsetzen lassen.

Experimentell ist Vf. zu folgenden Ergebnissen gekommen: 1. Die Rk. zwischen Aldehyden oder Ketonen und NH_4-Formiat kann durch Hinzufügen wasserfreier Ameisensäure oder Essigsäure zum Reaktionsgemisch im wesentlichen einheitlich geleitet werden. 2. Die zur Umsetzung nötige Temperatur läßt sich meist ziemlich niedrig halten, infolgedessen ergeben sich als Endprod. überwiegend die Salze der entstandenen Basen statt der viel schwieriger zerlegbaren Formylverbb.; letztere bilden sich allerdings bei Anwendung aromatischer Basen so leicht, daß sie den Reaktionsverlauf beeinträchtigen können, und ebensowenig läßt sich bei der Umsetzung von Menthon mit NH_4-Formiat infolge der hohen Reaktionstemperatur die B. der Formylverb. vermeiden. 3. Das Anwendungsgebiet der Rk. wird ein sehr großes, denn es lassen sich auch aliphatische Aldehyde und Ketone einerseits, substituierte Ammoniake anderseits in dasselbe hineinziehen, man kann somit leicht zu sekundären und tertiären Basen von gemischtem Typus gelangen.

Vor der Methode, die Einführung von Radikalen an den Stickstoff mit Hilfe von Halogenalkylen zu vollziehen, hat das neue Verf. den Vorteil, daß die B. von Salzen quaternärer Basen ganz ausgeschlossen ist.

Experimenteller Teil. 1. Umsetzung von Ketonen mit ameisensauren Salzen von Basen. Diäthylketon (9 g) liefert bei 4—5-stdg. Erhitzen bis zum Sieden mit dem doppelten Gewichte NH_4-Formiat, sowie etwas freier Essigsäure (10 ccm) die auch durch Reduktion von Diäthylketoxim erhaltbare *primäre Base* $(C_2H_5)_2CH_2 \cdot NH_2$.

Acetophenon (10 g) und NH_4-Formiat (20 g) geben bei 5-stdg. Erhitzen bis auf 155° ohne Säurezusatz fast in der Gesamtmenge die *Formylverbindung des α-Phenyläthylamins*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot COH)CH_3$, Kp_{14}. 200°, mit Zusatz von Essigsäure (5 ccm) dagegen das *α-Phenyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2)CH_3$, selbst.

Aus Cyklohexanon (10 g), NH_4-Formiat (20 g) und Eg. (10 ccm) entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 120—130° hauptsächlich *Cyklodihexylamin*, $(C_6H_{11})_2NH$, farblose, beim Abkühlen nicht erstarrende Fl., Kp. 251—252°, D^{18}. 0,925, $n_D^{18} = 1{,}4861$; es zeichnet sich durch sein wl. Nitrat, Oxalat und besonders Rhodanat, sowie das

sehr charakteristische, aus Methylalkohol gut kristallisierende *Nitrosamin*, $(C_6H_{11})_2N \cdot NO$, F. 105—106°, aus.

Cyklohexanon (10 g), Benzylamin (10 g) u. Ameisensäure (15 g) liefern, 4 Stdn. lang auf 150° erhitzt, neben wenig Formylverb. *Benzylcyklohexylamin*, $C_6H_{11}NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, farblose Fl., Kp. 281—282°, das ebenfalls ein gut kristallisiertes, aber leichter l. Rhodanat liefert.

1,3-Cyklomethylhexanon (80 g), getrocknetes NH_4-Formiat (100 g) und Ameisensäure (D. 1,2), oder Essigsäure (10 ccm) ergeben bei 2—3-stdg. Erhitzen auf 120° bis höchstens 130° die Salze der sekundären Base, aus denen sich diese selbst, das *Dicyklomethylhexylamin*, $(C_6H_{10} \cdot CH_3)_2NH$, Kp. 273° (in H-Atmosphäre), Kp_{12-14}. 134—135°, D^{21}. 0,8878, $n_D^{21} = 1,4756$, leicht abscheiden läßt. Die auf diesem Wege gewonnene Base ist aber ein Gemisch stereoisomerer Verbb.

Dasselbe Gemisch isomerer Dicyklomethylhexylamine erhält man durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1,3-Methylhexanon (10 g), Methylhexylaminformiat (20 g) und Ameisensäure (etwa 5 ccm) auf 110°, dagegen bildet sich bei der gleichen Temperatur aus Methylhexanon (7 g), Amylamin (5 g) und wasserfreier Ameisensäure (10 ccm) *Amylcyklomethylhexylamin*, $C_5H_{11}(C_7H_{13})NH$, Kp. 234°, und aus Methylhexanon (10 g), Benzylamin (10 g) und Ameisensäure (15 ccm) *Benzylmethylhexylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2(C_7H_{13})NH$, Kp_{12}. 165—170°, D^{22}. 0,946, $n_D^{22} = 1,5182$.

Wie schon vorher erwähnt, tritt bei der Umsetzung von Menthon mit NH_4-Formiat in Ggw. von S. die Rk. erst bei einer Temperatur ein, bei welcher aus primär gebildetem Formiat schon die Formylverb. entsteht, die infolgedessen auch hierbei als Endprod. auftritt.

2. Umsetzung von Aldehyden mit ameisensauren Salzen von Basen. Valeraldehyd (20 g), NH_4-Formiat (30 g) u. Ameisensäure (D. 1,2; 10 ccm) liefern bei 3-stdg. Erhitzen auf 130° *Triisoamylamin*.

Aus Benzaldehyd (20 g), NH_4-Formiat (25 g) und Ameisensäure (10 ccm), resp. Essigsäure (40 ccm) bildet sich bei 135° *Tribenzylamin*.

Valeraldehyd (20 g) ergibt bei 2-stdg. Erhitzen mit Anilinformiat (30 g) und Ameisensäure (15 ccm) auf 105—110° neben Formanilid *Diamylanilin*, $(C_5H_{11})_2N \cdot C_6H_5$, Kp. 264—265°, beim Erhitzen mit ameisensaurem Methylanilin dagegen *Methylamylanilin*.

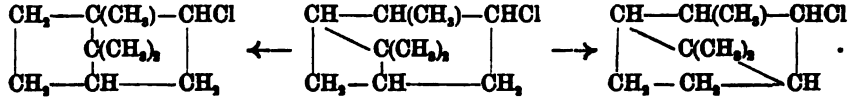
Aus Benzaldehyd (10 g), ameisensaurem Anilin (15 g) und Ameisensäure (10 ccm) entsteht bei 3-stdg. Erhitzen auf 120—125° neben Formanilid (und bei unzureichender Menge S. auch Benzylidenanilin) *Monobenzylanilin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 32°; Nitrosamin, F. 57°, während *Formylbenzylanilin*, F. 48°, dann und gegebenen Falles sogar ausschließlich auftritt, wenn bei der Umsetzung die Temperatur zu hoch steigt.

Aus Benzaldehyd (10 g), ameisensaurem Cyklomethylhexylamin (25 g) und Ameisensäure (5 ccm) erhält man durch 3—4-stdg. Erhitzen auf 160° dasselbe *Benzylmethylhexylamin*, das durch Umsetzung von Methylhexanon mit Benzylamin gewonnen wird.

In gleicher Weise liefert der genannte Aldehyd mit ameisensaurem Äthylamin in Ggw. von wasserfreier Ameisensäure bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 150° *Monoäthylbenzylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$, u. mit ameisensaurem Piperidin bei 180° in vorzüglicher Ausbeute *Benzylpiperidin*, Kp. 248°. (Liebigs Ann. **343**. 54—74. 29/11. [9/8.] 1905. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

J. Kondakow, *Zur Chemie des Pinens*. Die Frage nach dem Bau des Pinens ist entschieden, aber seine Umwandlungen sind gegenwärtig noch nicht aufgeklärt. So dürfte seine Oxydation zu Sobrerol, entgegen der bisherigen Annahme, an der Äthylenbindung erfolgen und über das Glykol gehen, derart, daß eine Abspaltung

des tertiären Hydroxyls und der Isopropylgruppe in Ggw. von SS. möglich ist. Für die B. eines Glykols mit solcher Stereolage spricht der Umstand, daſs das sogenannte Pinenglykol bei der Dehydratation Pinol gibt, welches wahrscheinlich aus diesem Glykol entsteht. — Auch die Terpineolderivate in der Natur entstehen wahrscheinlich aus dem Pinen durch Addition an der Doppelbindung; ferner ist es möglich, daſs sich Halogenwasserstoffsäuren an der Doppelbindung addieren, wobei nicht ausgeschlossen ist, daſs die Addition, auch von anderen SS., auch in entgegengesetzter Richtung unter B. von *Pinanol* (Pinokampfeol) erfolgt. Dieses kann, abhängig von der Stereolage, sich leicht in Bornylchlorid oder in Fenchylchlorid oder in ein Gemenge beider umwandeln:



Das sogen. *Pinenbromid* hat wahrscheinlich, abhängig von den Bedingungen, unter denen es erhalten wurde, eine nicht einheitliche Zus. Aus Pinen u. Br oder HBrO dargestellt, besteht es nur teilweise aus festem Pinenbromid (Cyklenbromid); zweifellos entsteht aus Pinen + Brom zuerst das eigentliche Pinenbromid, welches sich zum Cyklenbromid umlagert, ähnlich wie das hypothetische tertiäre Chlorid von Reychler zu künstlichem Kampfer.

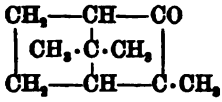
Demnach ist die Annahme möglich, daſs alle chemischen Eigenschaften des Pinens durch seine räumliche Konfiguration und durch die in ihm enthaltene Doppelbindung bestimmt werden. Auf Kosten der Diagonalbindung, welche in den weiteren Umwandlungsphasen des Pinens teilnimmt, bilden sich neue Verbb. (Chem.-Ztg. **29**. 1225—27. 29/11. 1905.) Bloch.

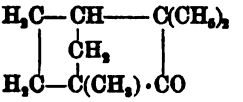
Robert Howson Pickard, William Oswald Littlebury u. **Allen Neville**, *Studien über optisch aktive Carbimide. II. Teil. Die Reaktion zwischen l-Menthylcarbimid und Alkoholen. l-Menthylcarbimid* reagiert leicht mit Alkoholen unter B. von *l-Menthylcarbamaten*. Die Molekularrotationen dieser Verbb. haben für jedes Lösungsmittel einen nahezu konstanten Wert. Der Verlauf der Rk. zwischen Carbimid u. einem A. kann leicht im Polarimeter verfolgt werden. Die Rk. mit Äthylalkohol ist bimolekular, und die Geschwindigkeit wird stark vom Lösungsmittel beeinfluſst. Benutzt man Äthylalkohol als Lösungsmittel, so wird die Rk. unimolekular, und die Geschwindigkeitskonstante ist annähernd proportional der Temperatur. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 286. 15/12. 1905.) Posner.

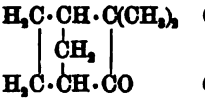
Julius Berend Cohen und **Israel Hyman Zortman**, *Die Beziehung der Stellungsisomerie zur optischen Aktivität. V. Die Drehung der Menthylester der isomeren Dibrombenzoesäuren*. Die Unters. bildet die Fortsetzung früherer Arbeiten (J. Chem. Soc. London **87**. 1190; C. **1905**. II. 768). Mit Ausnahme des 2,6-Esters ist der Einfluſs, den die Substitution zweier Bromatome auf die Drehung ausübt, geringer als derjenige zweier Chloratome, oder eines Chloratoms und eines Bromatoms. Die Gröſse der Abweichung, beginnend mit dem Ester kleinster Drehung, ist 2,6; 2,3; 2,5; 2,4; 3,5; 3,4; die Reihenfolge ist dieselbe, wie bei den Dichlor- und Chlorbromestern, mit Ausnahme der 3,4- und 3-5-Ester, deren Stellung hier vertauscht ist. Der drehungsvermindernde Einfluſs des o-Bromatoms zeigt sich überall deutlich, am stärksten aber bei dem 2,6-Ester mit $[M]_D^{20} = -19{,}5°$, gegenüber dem 2,3-Ester mit $[M]_D^{20} = -173{,}2°$ und dem unsubstituierten Benzoesäureester mit $[M]_D^{20} = -236{,}3°$. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 306—7. 4/1.) Posner.

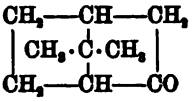
F. W. Semmler, *Konstitution des Fenchons und seiner Derivate*. Im Laufe

seiner Unterss. über das Fenchon ist Vf. zu der Überzeugung gekommen, daſs die von WALLACH aufgestellte Formel I. für dieses Keton nicht richtig sein kann. Er erhielt, wie vor ihm GARDNER und COCKBURN, unter den Abbauprodd. des Fenchons Isokampforon- und Dimethyltricarballylsäure. Diese Verbb. entstehen nicht nur bei der Oxydation mit HNO_3, wie GARDNER und COCKBURN fanden, sondern auch in neutraler oder alkal. Lsg., wobei eine Umlagerung ausgeschlossen ist; ihre B. läſst sich aus Formel I. nicht herleiten. Vf. hat letztere daher durch Formel II. ersetzt. Mit Hilfe dieser Formel lassen sich alle Umsetzungen des Fenchons, seine Umwandlung in m-Cymol und in semicyklische Fenchene erklären; ferner wird durch sie die groſse Ähnlichkeit, die Kampfer und Fenchon zeigen, erst ins rechte Licht gerückt, denn die meisten Kampferrkk. sind nach Vfs. Meinung bedingt durch ein eigentümliches Pentoceansystem, in welchem neben der CO-Gruppe ein mit einer CH_3-Gruppe behaftetes tertiäres C-Atom steht, u. die gleiche Anordnung findet sich im Fenchon. Auch die Verschiedenheiten im Verhalten beider Ketone treten jetzt mehr hervor, da im Kampfer neben dem CO eine CH_2-Gruppe, im Fenchon dagegen ein dimethyliertes C-Atom steht.

I.


II.


III.


IV.


Aber auch die physikalischen Eigenschaften des Fenchons stehen besser, als mit der WALLACHschen, mit der neuen Formel im Einklange. Nach dieser erscheint Fenchon als in α-Stellung zum CO methyliertes Kampfenilon (III.); in gleicher Beziehung steht Kampfer zu dem durch Oxydation eines der semicyklischen Fenchene erhaltbaren Fenchokampforon (IV.), und die Kpp. dieser Verbb. lassen sich gut mit dieser Annahme vereinigen. (Chem.-Ztg. **29**. 1313—15. 27/12. 1905.) HELLE.

G. Blanc, *Synthese der Dihydrokampfersäure.* Beim Schmelzen von Kampfersäure mit KOH entsteht neben anderen Prodd. Dihydrokampfersäure, $C_{10}H_{18}O_4$, welcher PERKIN u. CROSSLEY die Konstitution einer Tetramethyladipinsäure zuerteilten. Nach den Unterss. von MARTINE ist diese S. jedoch α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure. Um die letztere Auffassung sicher zu stellen, hat Vf. die α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure auf synthetischem Wege darzustellen versucht. — Isopropylbernsteinsäureanhydrid liefert bei der Reduktion mittels Na und A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 1213; C. **1905**. I. 347) ein Gemisch von α- u. β-Isopropylbutyrolakton, Kp. 228—230°. Wird dieses nacheinander mit PBr_5 und A. behandelt, so entstehen die korrespondierenden γ-Bromester. Beim Erhitzen dieses Estergemisches mit der Na-Verb. des Methylmalonsäureesters kondensiert sich nur das α-Isopropylderivat, während das β-Derivat unter Verlust von HBr in einen ungesättigten Ester übergeht (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 203; C. **1905**. II. 756):

$$(CH_3)_2CH\cdot\overline{CH\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2} \longrightarrow (CH_3)_2CH\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2Br,$$
$$(CH_3)_2CH\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2Br + Na\cdot C(CH_3)(COOC_2H_5)_2 =$$
$$NaBr + (CH_3)_2CH\cdot CH(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(COOC_2H_5)_2.$$

Dieser Tricarbonsäureester wird durch Kalilauge verseift; die freie S., Kristalle aus Ameisensäure, F. 158°, verliert bei ihrem F. CO_2 und geht dabei in die erwartete *α-Methyl-α'-isopropyladipinsäure*, $(CH_3)_2CH\cdot CH(COOH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot COOH$, F. 103°, über. Diese Säure ist jedoch mit der Dihydrokampfersäure nicht identisch, da diese optisch-aktiv — der Dimethylester besitzt nach MARTINE das

$[\alpha]_D$ von ca. 8°30′ — die synthetische S. aber rac. ist. — Wird das oben erwähnte γ-Bromestergemisch mit Malonester kondensiert, so erhält man im weiteren Verlauf des Verf. *α-Isopropyladipinsäure*, F. 63°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1030 bis 1032. [11/12.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

John C. Umney und **C. T. Bennett**, *Bericht über sizilianische ätherische Öle.* Vff. vergleichen drei *sizilianische Pfefferminzöle*, I. vom Juli 1904, II. vom Dez. 1904, III. vom Juli 1905. D^{15}. I. 0,908, II. 0,920, III. 0,906 $[\alpha]_D$ im 100 mm-Rohr = I. —14, II. —23, III. —21°. Gesamtmenthol: I. 40, II. 70,5, III. 41,6%. Freies Menthol: I. 36,4, II. 47,8, III. 36,9%. Ester: I. 4,8, II. 29,4, III. 6,0%. Löslichkeit: I. in 4 Teilen 70, II. in 2 Teilen 80, III. in 3 Teilen 70%igem A., wobei sich eine grofse Ähnlichkeit der Juli 1904 und 1905 destillierten Öle ergibt u. zugleich den Schlufs nahelegt, dafs die Menge des Esters im Öl in Beziehung steht zu der Entw. der Blätter u. zu der Schnelligkeit des Wachstums der Pflanze. — *Origanumöl*, wahrscheinlich von Origanum creticum. D. 0,920. $[\alpha]_D$ = 0 oder sehr schwach links. 44% Phenole, hauptsächlich Carvacrol. Löslich in 2 Tln. 80%ig. A., unl. in 70%ig. A. 48% destillieren unter 220°. Dasselbe Öl aus Cypern hatte andere Eigenschaften: D. 0,963. $[\alpha]_D$ = 0,81% Carvacrol; l. in 2 Tln. 70%ig. A., 12% destillieren unter 220°. — *Geraniumöl* aus trockenem Boden von verschiedenen Pelargoniumarten stammend, in einer Ausbeute von nur 0,07% gewonnen, hatte folgende Eigenschaften: D. 0,894. 35,6% als Geranyltiglat berechnete Ester, 71,9% Gesamtgeraniol. Löslich in 2 Tln. 80%ig., unl. in 70%ig. A. $[\alpha]_D$ für die zuerst destillierenden 80% des Öles = —11°. Die grüne Färbung des Öles stammt von einem hochsd. Bestandteil. — *Pennyroyalöl* als Sizilien, von Mentha pulegium, D. 0,927. $[\alpha]_D$ = +35°, 75% Pulegon. Löslich in 2 Tln. 70%ig. A. — *Öl von Citronenblättern*, als „petitgrain citronnier" versandt, D. 0,873. $[\alpha]_D$ = +26°. 9,4% Ester, 38,9% gesamte acetylierbare Bestandteile, 29% Aldehyde, hauptsächlich Citral. Es beginnt bei 175° zu destillieren, zwischen 175 u. 180° gehen 30%, wahrscheinlich Limonen, über. — *Nepetaöl.* D. 0,927. $[\alpha]_D$ = +12°. Löslich in 2 Teilen 70%ig. A. 22,2% Gesamtalkohol als Menthol berechnet, 3,3% Ester als Menthylacetat berechnet, eine kleine Menge Keton, Menthon oder Pulegon. Mit einem bis jetzt bekannten Nepetaöl hat das untersuchte keine Ähnlichkeit und stammt vielleicht von Mentha requieni, das im Geruch dem Pulegium sehr nahe steht. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 860—61. 23/12. [20/12.*] 1905. Edinburgh.) LEIMBACH.

E. Belloni, *Über das ätherische Öl der Knospen von Pinus Maritima Mill.* Bei der Dest. von in Südfrankreich gesammelter Pinus Maritima Mill. erhielt Vf. aus frischen, wie aus trockenen Knospen in einer Ausbeute von 0,68, bezw. 0,517% hellgrüne, äth. Öle von frischem aromatischem Geschmack und charakteristischem Fichtennadelgeruch. Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. gefundenen Konstanten:

	Öl aus frischen Knospen	Öl aus trockenen Knospen
D^{15}	0,8810	0,8963
$[\alpha]_D^{15}$	—26,518°	—22,355°
Säurezahl	0	5,43
Esterzahl	7,90	8,27
Verseifungszahl	7,90	13,70
Ester	2,77%	2,92%
Ungebundener A.	—	11,90 „
Gebundener A.	2,13%	2,28 „
Gesamt-A.	—	14,18 „

Wie andere Koniferenöle, ist auch das vorliegende mit 95—100%ig. A. mischbar, in 10 Tln. 90%ig. A. l. und in wss. A., schon in 80%ig. A., unl. Es ist frei von Aldehyden; seine freien SS. bestehen vorwiegend aus *Caprylsäure*, von der das Öl 1,396% enthält. Die Ester sind wahrscheinlich alle Derivate niederer Fettsäuren, die nach ihrer Zus. der *Essig-*, *Propion-*, *Capryl-* und *Laurinsäure* anzugehören scheinen. Die Hauptmasse des Öles besteht aus *l-Pinen*, dessen Konstanten zu D^{15}. 0,861 86, $[\alpha]_D^{15} = -29{,}30^0$ und Kp. 155—157° bestimmt, und das noch durch sein *Nitrosochlorid*, F. 103°, und sein *Nitrolpiperidinderivat*, F. 118°, identifiziert wurde. Vf. machte übrigens die Beobachtung, daſs, wenn man etwas längere Zeit die alkoh. Lsg. des Nitrosochlorids mit Piperidin auf dem Wasserbade erhitzt, statt des Pinennitrolpiperidins sich nach einigen Tagen nadelförmige Kriställchen des *Nitrosopinens*, F. 131—132°, absetzen. Piperidin wirkt also bei längerem Erhitzen wie KOH oder Diäthylamin, welche das Nitrosochlorid in das Nitrosopinen verwandeln. In der Fraktion 170—190° lieſs sich weder Phellandren, noch Silvestren nachweisen, dagegen fand sich anscheinend *Limonen* entweder ia einer der zwei optisch-aktiven Modifikationen oder aber in der inaktiven Form als Dipenten. Die Natur des freien und esterifizierten A. des Öles lieſs sich nicht erkennen. Obgleich der Geruch des Öles auf die Ggw. von *Borneoläthern* hindeutet, lieſs sich diese Verb. bisher aus den höheren Fraktionen, Kp. 190—260°, nicht isolieren. (Estr. aus Annuario della Soc. Chim. di Milano **11**. 4/11.* 1905. 19 SS. Mailand. Analytisches Lab. des Etablissement CARLO ERBA; Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

Bottler, *Über physikalische und chemische Eigenschaften der Kopale.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der physikalischen u. chemischen Eigenschaften aller wichtigeren Handelskopalsorten, an der es bisher in der Literatur noch fehlt. Die physikalische Charakteristik — Beschaffenheit der Oberfläche, Farbe, Durchsichtigkeit, Glanz u. Bruch, Härte der Kopale u. s. f. — stützt sich zumeist auf eigene Beobachtungen des Vfs., hinsichtlich der chemischen Eigenschaften der Kopale zieht Vf. auch die Ergebnisse anderer Forscher heran. Die vom Vf. gefundenen Konstanten finden sich in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Kopal	D^{15}. der ursprünglichen Probe	D^{15}. der von Lufteinschlüssen befreiten Probe	F.
1. Weifs-Angola	1,035	—	245°
2. Kaurie	1,0456	1,1096	126° [1]
3. Kongo	1,0480	—	180°
4. Weifs-Benguela	1,0593	—	175°
5. Sansibar	1,0621	1,0636	259° [2]
6. Sierra-Leone	1,064	—	185°
7. Kamerun	1,065	1,080	108°
8. Gelb-Benguela	1,065	—	170°
9. Kiesel (von Sierra-Leone)	1,067	—	220°
10. Rot-Angola	1,068	1,082	305°
11. Lindi	1,0685	1,0695	246°
12. Manila	1,069	1,128	112° [3]
13. Brasil	1,069	1,083	—
14. Hymenaea (Südamerikan.)	1,069—1,070	1,131	95°

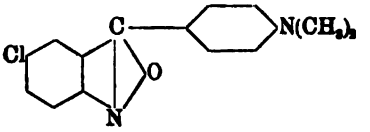
[1]) Eine andere Probe zeigte F. 140°. — [2]) Eine zweite Probe zeigte F. 265°. — [3]) Eine zweite Probe (gelb, hart) zeigte F. 135°.

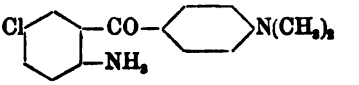
Ein Kopal ist um so wertvoller, je weniger Luft er enthält, während die Annahme, daſs die Güte eines Kopals mit der Zunahme der D. abnimmt, unzutreffend ist. Am härtesten ist der *Sansibarkopal*, am weichsten der *Hymenaea-Kopal*, während die mit 3, 4, 7, 8, 9, 10 und 11 bezeichneten noch den harten Kopalen zuzurechnen sind. Als F. galt der Temperaturgrad, bei dem sich eben das betreffende Harz (noch ohne Zers.) verflüssigte. Zur Herst. einwandsfreier Lagg. empfiehlt es sich, die Kopale zunächst 48 Stdn. bei etwa 100° zu erhitzen, dann zu pulvern, mit trockenem Sand, Quarz oder Glaspulver zu mengen, 24 Stdn. mit wasserfreiem Ä. quellen zu lassen und schlieſslich mit einer entsprechenden Menge w. A. zu versetzen. Weichere Kopale sind schon in 96%ig. A. meist l., Kiesel- und Kamerunkopal in Amylalkohol, Hymenaeakopale in einem Gemisch gleicher Teile von absolutem A. und Amylalkohol. Für geröstete Kopale ist kampferhaltiger Ä. (1 Tl. Kampfer auf 12 Tle. Ä.) ein gutes Lösungsmittel, ebenso Aceton (D. 0,814, wasserfrei) und Chlf., weniger gut Terpentinöl. Unter Hinweis auf eine von ihm früher (DINGL. Pol. J. **288**. Heft 1) aufgestellte Löslichkeitsskala bezeichnet der Vf. den Weiſs-Angola-Kopal als den löslichsten in den üblichen Solvenzien, den Sansibarkopal als den am schwersten löslichen; zwischen ihnen stehen mit abnehmender Löslichkeit 12, 2, 3, 6, 8, 10, 4, 9, 7 u. 11. Bei der Unterscheidung von Kopalen ist auch ihr Geruch zu berücksichtigen, während ihre Struktur, ihr Lichtbrechungsvermögen, ihr Strich u. s. w. keine besonderen Anhaltspunkte bieten. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 1—5. Januar. Würzburg.) ROTH-Breslau.

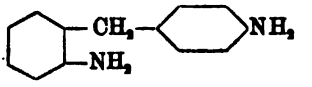
C. Schwalbe, *Über die Zersetzungstemperatur des amerikanischen Kolophoniums.* (Vgl. TSCHIRCH u. STUDER, Arch. der Pharm. **241**. 495; C. **1903**. II. 1178; EASTERFIELD u. BAGLEY, J. Chem. Soc. London **85**. 1239; C. **1904**. II. 107. 1308). Zur Beobachtung der Zersetzungstemperatur des Kolophoniums u. der Abiëtinsäure ist die Erhitzung des Kolophoniums unter Bedingungen zu studieren, wie sie bei der Fabrikation und Verwendung des Harzes vorkommen. Zur Herst. wird das rohe Fichtenharz mit Wasserdampf destilliert, bis Terpentinöl nicht mehr übergeht, und das zurückbleibende Harz wird durch Schmelzen von W. befreit. Wird dieses Schmelzen über freiem Feuer vorgenommen, so ist eine Erhitzung über die Schmelztemperatur des Harzes (nach verschiedenen Angaben 50—70° und 85—130°) kaum zu vermeiden, bei Heizung mit gespanntem Dampf oder beim Schmelzen behufs Bereitung von Harzleim ist eine Überhitzung möglich. — Vf. erhitzte deshalb Kolophonium in einem Glaskolben in einem CO_2-freien Luftstrom auf 160°; bei 135° Innentemperatur (150° Aufsentemperatur) stiegen aus dem geschmolzenen Harz Gasblasen auf (CO_2); bei Zumischung von Eisenfeilspänen vor der Erhitzung entwickelte sich schon bei 120° (resp. 140°) Gas. Das ist eine für die Zers. einer Carbonsäure (*Abiëtinsäure*) sehr niedrige Temperatur. — Die Abspaltung von CO_2 muſs wegen der B. von fl. Abiëten den Schmelzpunkt und die Verseifungszahl des Harzes beeinflussen. Vielleicht rührt die Verschiedenheit der Harzsorten von dem ungleichen Gehalt an Abiëten infolge längeren oder kürzeren Erhitzens bei der Darst. her. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1852. 24/11. [26/10.] 1905. Darmstadt.) BLOCH.

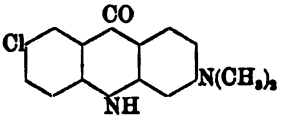
Th. Zincke und **W. Prenntzell**, *Über die Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Salzsäure.* Wenn man *o-Nitrobenzaldehyd* und *Dimethylanilin* mittels konz. HCl kondensiert, so entsteht nicht wie bei der Kondensation mittels $ZnCl_2$ ein Triphenylmethanderivat, sondern es bildet sich (in 30—35% Ausbeute) eine *Verb.* $C_{15}H_{13}ON_2Cl$, deren Verhalten am besten durch die Konstitutionsformel I. zum Ausdruck gelangt. Das Chlor ist in der Verb. nicht austauschbar, also im Kern fixiert; die Verb. ist schwach basisch u. zeigt in verd. alkoh. oder äth. Lsg. starke Fluoreszenz. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in

saurer Lsg. werden 2 H-Atome addiert unter B. von *2-Amino-5-chlor-10-dimethylaminobenzophenon* (II.), welches durch Erhitzen mit HJ in das *Diaminodiphenylmethan* der Formel III. verwandelt wird; hieraus läßt sich mit Hilfe der Diazoverb., bezw. der Hydrazinsulfosäure Diphenylmethan erhalten. Für die Verb. $C_{15}H_{13}ON_2Cl$ käme allenfalls noch die Konstitutionsformel IV. in Frage; doch würde sich ein

I. 

II. 

III. 

IV. 

solches Akridonderivat nicht so leicht aufspalten und in ein Benzophenonderivat überführen lassen.

Verb. $C_{15}H_{13}ON_2Cl$ (I.), gelbe Nadeln (aus A.), F. 162—163°, bei höherer Temperatur unter teilweiser Zers. flüchtig, ll. in Ä., Aceton, Eg., Bzl., h. A.; sehr beständig gegen konz. NaOH. Die Salze werden durch W. und A. zerlegt. Chlorhydrat, weiße Blättchen; Nitrat u. Sulfat, weiße Nadeln. $(C_{15}H_{13}ON_2Cl \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe Schuppen, zers. sich oberhalb 200°. *Jodmethylat*, $C_{15}H_{13}ON_2Cl \cdot CH_3J$, gelbliche Nadeln (aus W.), F. 184° (unter Zers.), zwl. in A., leichter in h. W. — *2-Amino-5-chlor-10-dimethylaminobenzophenon*, $C_{15}H_{15}ON_2Cl$ (II.), gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure), F. 185°, ll. in Bzl., Eg., weniger in A., Ä. Chlorhydrat, farblose Tafeln, wird von W. und A. zerlegt; liefert mit Nitrit + HCl eine Diazoverb. *Acetylderivat*, $C_{17}H_{17}O_2N_2Cl$, mit Anhydrid + Na-Acetat darstellbar, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 132°, ll. in A., Eg. — *2,10-Diaminodiphenylmethan*, $C_{13}H_{14}N_2$ (III.). B. aus der Verb. $C_{15}H_{13}ON_2Cl$ oder der Verb. $C_{15}H_{15}ON_2Cl$ beim Erhitzen mit rotem P und HJ (D. 1,7) auf 190—200°. Farblose Blättchen oder Tafeln (aus Ä.), F. 88—89°, ll. in A., Ä., wl. in W. Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, Nadeln, ll. in W., wl. in HCl. Beim Kochen von 2,10-Diaminodiphenylmethan mit Essigsäureanhydrid bildet sich die *Acetylverb.* in zwei Modifikationen, Tafeln vom F. 208° und Nadeln vom F. 218°; durch Schmelzen geht erstere in letztere über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4116—22. 29/12. [9/12.] 1905. Marburg. Chem. Inst.)

PRAGER.

Gilbert Thomas Morgan u. **Frances Mary Gore Micklethwait**, *Die Diazoderivate der 1,5- und 1,8-Benzolsulfonylnaphtylendiamine.* Die Vff. haben das Verhalten der *Benzolsulfonylderivate* der *1,5-* u. *1,8-Naphtylendiamine* gegen salpetrige S. untersucht, um festzustellen, ob diese acylierten, heteronuklealen Diamine im Stande sind, Diazoimide zu liefern, und die eventuellen Prodd. mit den reaktionsfähigen gelben Arylsulfonyl-p-diazoimiden und den trägen, farblosen Acyl-o-diazoimiden zu vergleichen.

Benzolsulfonyl-1,8-naphtylendiamin (F. 166°) entsteht durch Reduktion aus *Benzolsulfonyl-8-nitro-α-naphtylamin* (F. 194°). Es liefert ein l. Diazoniumsalz, das mit wss. Natriumacetat in *Benzolsulfonyl-1,8-naphtylendiazoimid*, $C_{10}H_6:(N_2)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$, übergeht. Gelbe, kristallinische Verb., die sich in jeder Beziehung den p-Diazoimiden analog verhält. Die gefärbten Diazoimide entstehen also nicht nur aus p-Diaminen, u. ihre charakteristischen Eigenschaften erklären sich nicht aus einer p-chinoiden Konfiguration. *as-Benzolsulfonyl-N-methyl-1,8-naphtylendiamin* u. *Benzol-*

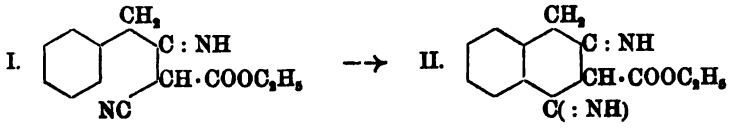
sulfonyl-1,5-naphtylendiamin liefern Diazoniumsalze, die durch Natriumacetat nicht verändert werden. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 303—4. 4/1.) POSNER.

E. Berger, *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Naphtol.* Durch zweistündige Einw. von äquimolekularen Mengen PCl_5 und β-Naphtol auf dem Wasserbade und Zers. der Reaktionsmasse mit W. erhält man *β-Naphtyloxyd*, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$, weifse Kristalle aus A., F. 105°, Kp_{19}. 250° unter teilweiser Zers., zers. sich gegen 380° gröfstenteils unter teilweiser Sublimation:

$$2C_{10}H_7OH + PCl_5 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7 + POCl_3 + 2HCl.$$

Erhitzt man 3 Mol. PCl_5 mit 2 Mol. β-Naphtol 24 Stunden am Rückflufskühler im Ölbade auf 135—140°, so bildet sich in einer Ausbeute von 30% *β-Chlornaphtalin*, weifse Blättchen A., F. 56°, neben einem Gemisch von isomeren Dichlornaphtalinen, Naphtyloxyd und etwas *Dinaphtylphosphat*, $OH \cdot PO(OC_{10}H_7)_2$, F. 143°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1027—28. [11/12.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

Ernest Francis Joseph Atkinson und **Jocelyn Field Thorpe**, *Bildung von Naphtalinderivaten durch intramolekulare Umlagerung.* Natriumcyanessigester kondensiert sich mit Benzylcyanid unter B. von *α-Cyan-β-imino-γ-phenyl-n-buttersäureester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$. Farblose Prismen aus A. F. 125°. Seine Konstitution ergibt sich aus der B. von Phenylessigsäure und Malonsäure bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH. Der neue Iminoester (I.) gibt bei der Behandlung mit dem gleichen Gewicht k., konz. H_2SO_4 eine intensiv grüne Lsg., die beim Verdünnen und Zusetzen von NH_3 *1,3-Diaminonaphtalin-2-carbonsäureäthylester* (II.)



ausscheidet. Intensiv gelbe Prismen. F. 104°. — Chlorhydrat. Farblose Nadeln. Durch Verseifen mit methylalkoh. KOH erhält man aus dem Ester die *1,3-Diaminonaphtalin-2-carbonsäure.* Nadeln aus W. Zers. sich bei ca. 85° unter B. von *1,3-Naphtylendiamin*, $C_{10}H_6(NH_2)_2$. Platten aus verd. A. F. 96°. — *Diacetylverb.* Nadeln aus Eg. F. 263°. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 305—6. 4/1.) POSNER.

Jan Quiller Orchardson und **Charles Weizmann**, *Einige Derivate der Naphtoylbenzoesäure und des Naphtacenchinons.* Die Vff. haben eine Reihe von Kondensationen studiert, die bei der Darst. von Substitutionsprodd. der *Naphtoylbenzoesäure* eintreten, und aus diesen durch konz. H_2SO_4 die entsprechenden *Naphtacenchinone* erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 307. 4/1.) POSNER.

Charles Weizmann u. **Ernest Basil Falkner**, *β-Naphtoylessigsäureäthylester.* Man führt β-Naphtoesäure mit PCl_5 in das β-Naphtoylchlorid, $C_{10}H_7 \cdot COCl$, über und läfst dieses auf die Na-Verb. des Acetessigesters einwirken. Der entstehende *β-Naphtoylacetessigester*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot (CH_2 \cdot CO) \cdot CH \cdot COOC_2H_5$ (F. 57°), liefert beim Erwärmen mit NH_3 und NH_4Cl *β-Naphtoylessigester*, F. 34°. — *Hydrason* (F. 95°). (Proceedings Chem. Soc. **21**. 307. 4/1.) POSNER.

John Theodore Hewitt und **Herbert Victor Mitchell**, *Azoverbindungen aus Methyl-α-naphtocumarin.* Löst man *Methyl-α-naphtocumarin*, das durch Kondensation von α-Naphtol und Acetessigester entsteht, in h. Alkali, so entstehen Alkali-

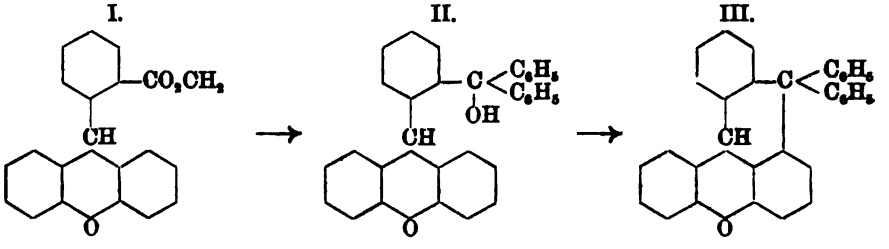
cumarate, deren Lsg. nach dem Abkühlen mit Diazoniumsalzen kuppelt. Beim Ansäuern fällt das entsprechende *Azocumarin* aus. Die B. einer Azocumarsäure konnte nie beobachtet werden. — *Benzolazomethylnaphtocumarin.* F. 207°. — *o-Nitrobenzolazomethylnaphtocumarin.* F. 268°. — *m-Nitrobenzolazomethylnaphtocumarin.* F. 239°. — *p-Nitrobenzolazomethylnaphtocumarin.* F. 270—271°. Letztere Verb. gibt mit Alkali intensive Blaufärbung, während die Alkalisalze der übrigen Verbb. in wss. Lsg. orangefarben oder rot aussehen. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 302. 4/1.) POSNER.

Henri Leroux, *Über das Dekahydro-α-naphtol und das A-Oktohydronaphtalin.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 590; C. **1905**. I. 1024.) Wird α-Naphtol in der gleichen Weise wie β-Naphtol unterhalb 200° nach dem Kontaktverfahren reduziert, so entsteht *Dekahydro-α-naphtol*, $C_{10}H_{17}OH$, farblose Nadeln aus PAe. oder Aceton, F. 62°, Kp. 230° ohne Zers., Kp_{12}. 109°, wl. in W., ll. in den üblichen Lösungsmitteln, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Durch Erhitzen mit P_2O_5, wasserfreier Oxalsäure oder geschmolzenem Kaliumdisulfat geht das Dekahydro-α-naphtol in A-Oktohydronaphtalin über. *Acetat*, $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$, farblose Fl. von ziemlich angenehmem Fruchtgeruch, Kp_{18}. 127°. *Benzoat*, $C_{10}H_{17}O \cdot COC_6H_5$, durch 12-stdg. Erhitzen von Dekahydro-α-naphtol und Benzoesäureanhydrid im Rohr auf 175°, farblose Blättchen aus A., F. 68°, ll. in Ä., A. und Bzl. *Phenylurethan*, $C_{10}H_{17}O \cdot CONHC_6H_5$, Nadeln aus A., 110°. — *A-Oktohydronaphtalin*, $C_{10}H_{16}$, farblose Fl., Kp. 190—191°, D^0. 0,931, D^{17}. 0,914, n_D^{17} = 1,4993, bildet eine unl. Na-Verb., durch die es gereinigt werden kann. *Dibromderivat*, $C_{10}H_{16}Br_2$, aus den Komponenten in Chlf.-Lsg. bei 0°, farblose Prismen aus Chlf., F. 145°, beginnen bei 120° zu sublimieren. — Das aus dem Dekahydro-β-naphtol erhältliche Oktohydronaphtalin (l. c.) wird vorläufig *B-Oktohydronaphtalin* genannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 953—54. [4/12.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

Fritz Ullmann und **R. von Wurstemberger**, *Untersuchungen in der Fluorenreihe.* Vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 73; C. **1904**. I. 518) haben die Vff. durch Einw. von primären oder tertiären aromatischen Aminen auf Biphenylenphenylcarbinol Derivate des Biphenylendiphenylmethans erhalten. Es werden jetzt dieser KW-stoff und einige Carbinole beschrieben, die aus dem Fluorenon nach der GRIGNARDschen Rk. entstehen. — Bei 1-stdg. Kochen einer äth. Lsg. von 10 g Biphenyl-o-carbonsäuremethylester (LIEBIGs Ann. **279**. 260; C. **1894**. II. 475) mit einer Lsg. von 2,7 g Mg u. 22 g C_6H_5Br in 25 ccm Ä. wurde das *Biphenyldiphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, als gelbes Öl erhalten. Bei 2-stdg. Erhitzen seiner Lsg. in konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade schied sich das *Biphenylendiphenylmethan* (*Diphenylfluoren*), $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$, kristallinisch ab. Prismen aus Eg., F. 222°, Kp. oberhalb 400°, unl. in konz. H_2SO_4, wl. in A., Ä., Lg., ll. in Bzl. und sd. Eg. — Derselbe KW-stoff entstand durch Einw. von A. auf die Diazoniumverb. des Aminodiphenylfluorens (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 76; C. **1904**. I. 518). — Durch Einw. von 5,2 g Fuorenon auf die Lsg. von 0,7 g Mg u. 8,5 g CH_3J in 20—25 ccm Ä. und Zers. der Mg-Verb. mit verd. k. H_2SO_4 wurde das *Biphenylenmethylcarbinol*, $(C_{12}H_8:)C(CH_3) \cdot OH$, gewonnen. Glänzende Prismen aus Bzl., F. 174,5°; swl. in Ä. und Lg.; ll. in sd. Bzl. und sd. A.; es färbte sich mit konz. H_2SO_4 dunkel und löste sich darin teilweise mit brauner Farbe. — Das aus 0,53 g Mg, 5,2 g C_2H_5J, 15 ccm Ä. u. 2 g Fluorenon dargestellte *Biphenylenäthylcarbinol*, $C_{15}H_{14}O$, schmolz nach der Kristallisation aus Ligroin bei 101° und ist leichter löslich als das Methylderivat. — Nach kurzem Kochen der Eg.-Lösung des Äthylcarbinols mit

konzentriertem HCl schied sich das *Biphenylenpropen*, $(C_{12}H_8:)C:CH\cdot CH_3$, ab; Blättchen aus Eg.; F. 104°, unl. in kons. H_2SO_4; l. in sd. A., Ä. und Bzl.; wl. in Lg.; zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck und färbte sich beim Aufbewahren gelb. — Das *Biphenylendibrompropan*, $C_{15}H_{12}Br_2$, aus dem KW-stoff u. Br in CCl_4-Lsg. gewonnen, kristallisierte aus Lg. in fast farblosen Prismen vom F. 93,5°; ll. in A., Bzl. und Ä. — Durch Zers. der aus 0,54 g Mg, 4,24 g C_7H_7Cl, 20 ccm Ä. und 8 g Fluorenon erhaltenen Mg-Verb. mit stark verd. HCl entstand das *Biphenylenbenzylcarbinol*, $(C_{12}H_8:)C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$; Kristalle aus Bzl. + Lg.; F. 139°; sll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — Das Carbinol gab beim Versuche, es mit Anilinchlorhydrat zu kondensieren, sowie in sd. Eg.-Lsg. mit rauchender HCl das von THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 852; C. **1900**. I. 976) dargestellte *Biphenylenphenyläthen* (*Benzalfluoren*), $(C_{12}H_8:)C:CH\cdot C_6H_5$; F. 76°; ll. in h. A., Bzl. und Eg. mit gelber Farbe. — Das aus 1,1 g Mg, 14 g α-Bromnaphtalin, 25 ccm Ä. und 4 g Fluorenon erhaltene *Biphenylen-α-naphtylcarbinol*, $(C_{12}H_8:)C(C_{10}H_7)\cdot OH$, bildete eine gelbbraune, krümelige M., die nach dem Kristallisieren aus Bzl.-Lg. bei 151,5° schm.; ll. in A., Bzl., Ä.; l. in sd. Lg.; die Lsg. in kons. H_2SO_4 ist grün gefärbt. — Die sd. Eg.-Lsg. des Naphtylcarbinols gab mit Zn in Ggw. geringer Mengen HCl das *Biphenylen-α-naphtylmethan*, $C_{23}H_{16}$; Nadeln aus A.; F. 103,5°; ll. in Bzl., Ä., sd. A. und sd. Lg.; unl. in kons. H_2SO_4. — Bei 4-stdg. Kochen der Eg.-Lsg. des Naphtylcarbinols mit Anilinchlorhydrat wurde das *Biphenylen-4'-aminophenyl-α-naphtylmethan*, $(C_{12}H_8:)C(C_{10}H_7)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, erhalten; Kristalle aus A.; F. 145°, ll. in Bzl. und Ä.; wl. in sd. Lg. — $C_{29}H_{21}N\cdot HCl$. Kristallpulver, schm. zwischen 225° und 230° unter Zers., l. in A. und Eg., unl. in Bzl. und W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4105—10. 29/12. [2/12.] 1905. Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Fritz Ullmann und **Jacob Tscherniack**, *Über Diphenyl-o-phenoxylendihydroanthracen*. Bei 2-stünd. Kochen einer Lsg. von 10 g Fluoran in 100 ccm Eg. und 5 ccm kons. HCl mit 10 g Zinkstaub unter Zusatz einiger Tropfen $PtCl_4$-Lsg. entstand die *Hydrofluoransäure* vom F. 227°, $C_{20}H_{14}O_3$. Die Reduktion verläuft in saurer Lsg. schneller, als nach dem von v. BAEYER (LIEBIGs Ann. **212**. 350), sowie R. MEYER und HOFFMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1388) angegebenen alkal. Verf. — Der *Methylester* (*Phenolphtalinanhydrid*) (I.; v. BAEYER, l. c., MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 432; C. **95**. I. 835) wurde aus Dimethylsulfat in 10%ig. Sodalsg. dargestellt; F. 124°. — Aus 6 g Methylester, in 25 ccm Ä. gel., und einer Lsg. von 1,2 g Mg in 9 g C_6H_5Br und 25 ccm Ä. wurde nach 2-stünd. Sd. u. Zerlegen der Mg-Verb. durch Eis und verd. H_2SO_4 das *Hydrofluorandiphenylcarbinol* (II.) erhalten. Kristalle aus Bzl., F. 196°; ll. in Ä., swl. in k. Bzl., Eg. und A.,



reichlicher beim Erwärmen; es wird durch kons. H_2SO_4 orangegelb gefärbt. — Beim Kochen der Eg.-Lsg. des Carbinols mit einigen Tropfen kons. H_2SO_4 schied sich das *Diphenyl-o-phenoxylendihydroanthracen* (*Diphenyl-o-benzylenxanthen*, III.) in Kristallen vom F. 325° ab; kaum l. in k. A., Ä. und Eg.; l. in sd. Bzl. oder

Toluol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4110—11. 29/12. [2/12.] 1905. Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Marcel Godchot, *Über einige Derivate des Oktohydroanthracens und über das Perhydroanthracen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 250; C. **1905**. I. 679.) *Hexahydroanthronoxim*, $C_{14}H_{16}NOH$, farblose Nadeln aus A., F. 143°, ll. in A., Ä., Lg. — *Oktohydroanthramin*, $C_{14}H_{17}NH_2$, durch Reduktion von 10 g Hexahydroanthronoxim mittels 20 g Na in Ggw. von 150 g absol. A., schwach gelbliche Fl., Kp_{12}. 182°, zieht begierig CO_2 aus der Luft an. $C_{14}H_{17}NH_2 \cdot HCl$, farblose Prismen, zers. sich bei 188° vor dem Schmelzen, sl. in W. und A. Pikrat, gelbe Nadeln, F. 212°, ll. in A., weit weniger in PAe. Acetylderivat, $C_{14}H_{17}NH \cdot COCH_3$, farblose Nadeln aus A., F. 183°, l. in Bzl., Ä., Chlf. — Wird Oktohydroanthracen 12 Stunden mit 4 Teilen HJ, D. 1,7, und 1 Teil rotem P im Rohr auf 250° erhitzt oder nach dem Kontaktverf. in Ggw. von stark aktivem Ni bei etwa 180° reduziert, so entsteht ein Gemisch von 2 KW-stoffen, einem fl. und einem kristallinischen. Der fl. KW-stoff war nicht völlig rein zu erhalten; die Fraktion vom Kp_{15}. 140—150° zeigte die Zus. eines *Dodekahydroanthracens*, $C_{14}H_{22}$. Der kristallinische KW-stoff ist das *Perhydroanthracen*, $C_{14}H_{24}$, farblose Tafeln aus A., F. 88°, verbindet sich nicht mit Pikrinsäure, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig gegen Cl und Br, wird durch CrO_3 anscheinend völlig verbrannt; die Lagg. fluoreszieren nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1028—30. [11/12.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

H. Hérissey, *Über das Prulaurasin, ein kristallinisches, Cyanwasserstoff lieferndes Glucosid der Blätter des Kirschlorbeers.* Zur Isolierung des Prulaurasins taucht man 5000 g frische, ganze Kirschlorbeerblätter in Portionen von 300 g je 10 Minuten lang in 15000 ccm sd. $CaCO_3$-haltiges W., zerreibt sie darauf, trägt die ganze M. von neuem in die sd. Fl. ein, erhält diese einige Augenblicke im Kochen, läfst nahezu erkalten, preſst die Fl. ab, klärt sie mit Eiweifs und filtriert. Das W. kann auch durch sd. A. ersetzt werden. Die 7500—8000 ccm Filtrat destilliert man im Vakuum bei niedriger Temperatur auf 1200 ccm ab, versetzt den Rückstand mit dem vierfachen Vol. 85%ig. A., entfernt den entstehenden Nd. nach 24-stdg. Stehen durch Filtration, dunstet das Filtrat im Vakuum ein, erschöpft den Rückstand fünfmal mit je 200 ccm wasserhaltigen Essigesters am Rückflufskühler, entfernt das Lösungsmittel durch Dest., nimmt den Rückstand in 250 ccm k. W. auf, filtriert und schüttelt die wss. Lsg. zur weiteren Reinigung 4—5 mal mit etwa dem doppelten Vol. Ä. aus. Man dunstet die wss. Fl. in Ggw. von etwas $CaCO_3$ ein, nimmt den Rückstand mit 250 ccm sd. wasserfreien, reinen Essigesters auf, dampft die Lsg. zur Extraktdicke ein, löst das zurückbleibende Glucosid in einem h. Gemisch von wasserfreiem Essigester und Toluol oder Chlf. wieder auf und läfst die Lsg. nach Zusatz von etwas Ä. kristallisieren.

Farblose, lange, sehr dünne Nadeln von schwach bitterem Geschmack, F. 120 bis 122°, ll. in W., A., Essigester, fast unl. in Ä., $[\alpha]_D$ = —52° 63′ (0,2850 g gel. in 15 ccm W.), = —52° 75′ (0,9635 g gel. in 25 ccm W.), wird durch Emulsin gemäfs der Gleichung: $C_{14}H_{17}O_6N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HCN + C_7H_6O$ in Cyanwasserstoff, d-Glucose und Benzaldehyd gespalten. Das Prulaurasin ist also ein Isomeres des Amygdonitrils von E. FISCHER und des Sambunigrins von BOURQUELOT und DANJOU. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 959—61. [4/12.* 1905.]; J. Pharm. Chim. [6] **23**. 5—14. 1/1. 1906.) DÜSTERBEHN.

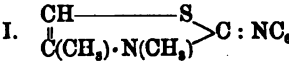
O. A. Oesterle, *Über das Aloxanthin.* Vf. hat die Unters. des Alochrysins (Arch. der Pharm. **237**. 81; C. **99**. I. 887) wieder aufgenommen und gefunden, dafs dasselbe kein einheitlicher Körper ist. Die Trennung gelang auf dem Wege über das Acetylderivat, welches zum Teil in Bzl. unl. ist. Die weitere Unters. ergab

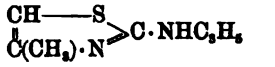
dann, daſs die Muttersubstanz des unl. Acetylderivats *Rhein*, diejenige des l. Acetylderivats *Aloeemodin* ist. Da Vf. bereits früher nachgewiesen hat, daſs bei der Oxydation des Aloins nach TILDEN neben Alochrysin (und Nigrinen) Rheïn in ziemlich erheblicher Menge gebildet wird, so können die Namen *Aloxanthin*, *Aloexanthin* und *Alochrysin* aus der Literatur gestrichen werden. — Wahrscheinlich wird bei der Einw. von Chromsäuregemisch auf Aloin zunächst Emodin abgespalten, und dieses in einer zweiten Phase zu Rheïn oxydiert. Durch systematische Verss. dürfte es sicher gelingen, den Oxydationsprozeſs derart zu regeln, daſs man als Hauptprod. der Rk. Emodin erhält. Emodin ist bekanntlich ein wertvolles Abführmittel. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **43**. 682—84. 16/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

M. C. Schuyten, *Viskositätsbestimmungen von wässerigen Antipyrinlösungen.* Vf. bestimmt nach OSTWALD die Viskosität von 1-, $^1/_{10}$-, $^1/_{100}$- und $^1/_{1000}$-n. Lagg. von *Antipyrin* bei 22°, ebenso die DD. Er findet η zu 1,707, 1,050, 1,014, 1,006. (Chem.-Ztg. **30**. 18. 10/1. Antwerpen.) W. A. ROTH-Berlin.

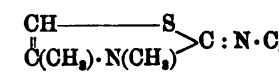
George Young u. **Samuel Irwin Crookes**, *Beiträge zur Chemie der Amidine. 2-Aminothiazole und 2-Imino-2,3-dihydrothiazole. 2-Iminotetrathiazole und 2-Amino-4,5-dihydrothiazole.* Amidine der Thiazolgruppe, welche die Gruppe —N : C·N : so enthalten, daſs ein Stickstoff und das Kohlenstoffatom in dem geschlossenen Ring stehen, während das andere Stickstoffatom auſserhalb des Ringes liegt, liefern bei der Alkylierung Derivate, in denen die Alkylgruppe am Stickstoff des Kernes steht. Nur wenn der Ring schon teilweise reduziert ist, und eine Arylgruppe an dem Stickstoffatom der Seitenkette steht, geht die Alkylgruppe an letzteres. Die Methylierung eines Amidins gelingt durch Addition von CH_3J u. Abspaltung von Halogenwasserstoff.

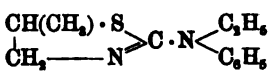
Acetyl-2-anilino-4-methylthiazol, $C_{10}H_9N_2SCO \cdot CH_3$. Weiſse Nadeln. F. 114,5°. — *2-Phenylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol* (I.). Weiſse Kristalle. F. 65—66°. — Chloroplatinat. F. 189—190°. — *2-Allylamino-4-methylthiazol* (II.). Lange, weiſse

I. 

II. 

Nadeln. F. 40—41°. — Acetylverb. F. 36—37°. — *2-Allylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol* (III.). Dickes, rotes Öl. — Jodhydrat. F. 116—117°. Die Ag-Verb. des 2-Acetylimino-4-methyl-2,3-dihydrothiazols liefert bei der Methylierung *2-Acetylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol*. F. 113°. — 2-Methylamino-4-methylthiazol (F. 64°) liefert bei der Methylierung *2-Methylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazoljodhydrat*. F. 164°. — *2-Phenylimino-5-methyltetrahydrothiazol* bildet eine Ag-Verb., die sich bei 130° zers., und eine *Acetylverb.* vom F. 47°. — *2-Phenylmethylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* gibt ein Pikrat in gelben Nadeln vom F. 114—115°. — *2-Phenyläthylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* (IV.) ist ein Öl. — Chloroplatinat

III. 

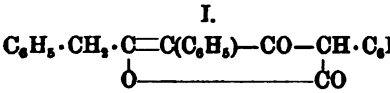
IV. 

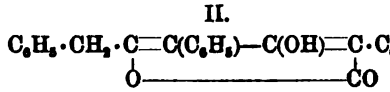
zers. sich bei 156°. Analoge Verbb., welche an Stelle der Phenylgruppe die p- u. o-Tolylgruppe enthalten, wurden ebenfalls dargestellt. Durch successive Oxydation und Hydrolyse liefern die 2-Arylalkylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazole *β-Methyltaurin* vom F. 284—285° u. das entsprechende Arylalkylamin. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 307—8. 4/1.) POSNER.

W. Plotnikow, *Über die elektrolytische Leitfähigkeit der Verbindungen des Di-*

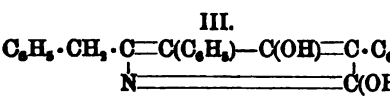
methylpyrons mit Trichloressigsäure in Chloroform- und Benzollösungen. (Vergl. C. **1905**. I. 1708.) Im Gegensatz zu den bekannten Unterss. von KAHLENBERG, LINCOLN und PATTEN, welche ergaben, daſs dem Bzl. u. Chlf. kein nennenswertes Ionisationsvermögen zukommt, findet Vf., daſs die beiden Doppelverbb. des Dimethylpyrons mit Trichloressigsäure (C. **1905**. I. 184) in den genannten Lösungsmitteln ein bequem meſsbares Leitvermögen aufweisen (μ = 0,02—0,7). Die molekulare Leitfähigkeit dieser Verbb. nimmt in beiden Lösungsmitteln mit steigender Verdünnung ab. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 875—81. 26/11. 1905. Kiew. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

E. Wedekind, *Synthese einfacher Pyronone aus Säurehaloiden.* Vf. hat früher (LIEBIGs Ann. **318**. 99; **323**. 257; C. **1901**. II. 882; **1902**. II. 786) gezeigt, daſs starke Säurechloride mit starken tertiären Basen keine quaternären Salze des Typus $R_3N(CO\cdot R')Cl$ bilden, sondern daſs quantitativ das Hydrochlorid des betreffenden Amins, $R_3N\cdot HCl$, entsteht. Neuerdings wurde nun untersucht, was bei dieser Rk. aus dem Reste des Säurechloridmoleküls wird. Für den Fall der Rk. zwischen (Acetylchlorid u. Triäthylamin, Pyridin etc. war bereits früher (l. c.) erkannt worden, daſs dabei Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, entsteht, also ein vierfach Polymeres des Acetylchloridrestes C_2H_3O. Im Gegensatze dazu entstehen aus Propionylchlorid, Phenylacetylchlorid und Hydrozimtsäurechlorid nur dreifach Polymere des Säurechloridrestes. Die aus *Hydrozimtsäurechlorid* entstehende Verb. wurde als *Benzyldiphenylpyronon* erkannt. Die Verb. reagiert tautomer im Sinne der Formeln I. u. II. Sie liefert mit Natronlauge ein Mononatriumsalz, mit Hydroxylamin ein Mon-

I.


II.


oxim, mit Essigsäureanhydrid, bezw. Benzoylchlorid Acylderivate. Durch Einw. von NH_3 entsteht, wie es von einem Pyrononderivat zu erwarten, ein Pyridinderivat, das Benzyldiphenyldioxypyridin (III.).

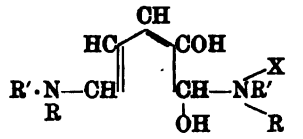
III.


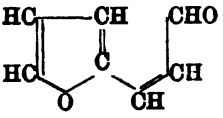
Bei der Einw. von *Isobutyrylchlorid* auf tertiäre Basen scheint ein Diketon der Tetramethylenreihe zu entstehen. (Verh. d. Ges. Dtsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 81—83. [20/9.* 1904.] Vortrag, gehalten auf der 76. Versammlung zu Breslau.) PRAGER.

W. König, *Notiz über die Bildung von Pyridinfarbstoffen aus Furfurol.* ZINCKE und MÜHLHAUSEN haben nachgewiesen (S. 48), daſs die bei der Einw. von aromatischen Aminen und deren Salzen auf Furfurol entstehenden Farbstoffe Analoga der von ZINCKE (LIEBIGs Ann. **333**. 311; C. **1904**. II. 1145) untersuchten Spaltungsprodd. des N-Dinitrophenylpyridiniumchlorids sind u. wahrscheinlich im Sinne der Formel $ArNH\cdot CH:CH\cdot CH:C(OH)\cdot CH:N\cdot Ar,HCl$ konstituiert sind. Vf. hat sich schon vor 2 Jahren mit der gleichen Rk. beschäftigt und sieht sich durch die Veröffentlichung von ZINCKE zur kurzen Mitteilung seiner Versuchsergebnisse veranlaſst. Sie decken sich in theoretischer Hinsicht völlig mit denen von ZINCKE. — Die fraglichen Farbstoffe kristallisieren sämtlich mit 1 Mol. H_2O, das beim Kochen mit A. nicht entfernt werden kann. Der Vf. glaubt deshalb, daſs es möglicherweise im Sinne der Formel I. chemisch gebunden ist. (R = Aryl, R' = H, bezw. Alphyl, X = Säurerest.)

Über den Mechanismus, nach welchem die B. dieser Körperklasse vor sich geht, werden vom Vf. ebenfalls Formulierungen gebracht. — Vf. hat auſserdem die Fur-

furolrk. auf analog konstituierte Körper, zunächst auf das *Furfurakrolein* (II.), aus-

I. 

II. 

gedehnt, in der Voraussetzung, daſs infolge der Vergröſserung der chromophoren C-Kette um zwei Methingruppen eine tiefere Farbnuance zu erwarten ist. Der Vers. hat auch bestätigt, daſs sowohl mit Anilin und Monomethylanilin blaugrüne, in alkoh. Lsg. rein blau gefärbte Verbb. entstehen. Dieselben sind leicht zersetzlich und konnten bisher wegen der geringen verfügbaren Mengen noch nicht ausführlich untersucht werden, so daſs die vom Vf. gegebene Auffassung, daſs sie mit den bekannten blauen Cyaninen in ein und dieselbe Reihe gehören, vorläufig noch hypothetischer Natur ist.

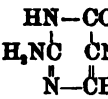
Experimentelles. Näher untersucht wurden die aus Anilin u. p-Phenetidin entstehenden Farbstoffe. Die aus m- u. p-Nitranilin erhaltenen Farbstoffe verhalten sich etwas anders, die Verss. darüber sind aber noch nicht abgeschlossen. Die Darst. der Körper erfolgt durch kurzes Erhitzen von 1 Mol. Furfurol und 2 Mol. Amin in alkoh. Lsg. und Zusatz von 1 Mol. durch A. verd. S. nach dem Abkühlen. Die in vorzüglicher Ausbeute kristallisiert und nahezu rein ausfallenden Farbstoffe besitzen, wahrscheinlich infolge der β-ständigen OH-Gruppe, beträchtliche Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser.

Bromhydrat des α-Oxyglutakonaldehyddianilids, $C_{17}H_{19}O_2N_2Br$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH) \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$, HBr; aus Anilin und Furfurol in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade und nachherigem Zusatz von HBr (1,48); violettrote, prismatische Kristalle (aus Eg.) mit blauem Oberflächenschimmer; F. 164—165°; färbt Seide und tannierte Baumwolle tiefrot, ungebeizte Baumwolle rosarot; liefert durch Erhitzen in Nitrobzl. auf 150° 1 Mol. Anilin u. 1 Mol. *N-Phenyl-β-oxypyridoniumbromid*, $C_{11}H_{10}ONBr + H_2O$; weiſse Nadeln aus A. u. Ä., F. 129°. Pikrat, $C_{17}H_{12}O_8N_4$. Hellgelbe Nädelchen aus verd. A., F. 219°. — *Bromhydrat des α-Oxyglutakonaldehyddi-p-phenetidids*, $C_{21}H_{27}O_4N_2Br$, entsteht in gleicher Weise wie das Dianilid aus p-Phenetidin, Furfurol und konz. HBr (1,48); blauglänzende Prismen aus Eg., F. 157—158°; färbt Seide und ungebeizte Baumwolle unecht in der Farbe des Rhodamins; liefert durch Spaltung *N-Äthoxyphenyl-β-oxypyridoniumbromid*, $C_{13}H_{14}O_2NBr + H_2O$; farblose, irisierende Blättchen vom F. 167—168°; ll. in W. u. A.; Pikrat, F. 207°. (J. f. pr. Chem. [2] **72**. 555—62. 2/12. [16/12.] 1905. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖNIGSBERGER.

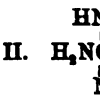
Treat B. Johnson u. **Carl O. Johns**, *Untersuchungen über Pyrimidine: Über 2,5-Diamino-6-oxypyrimidin.* (12. Mitteilung.) KUTSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 176; C. **1903**. I. 1417) hat aus den Prodd., die bei der Hydrolyse von Hefennukleïnsäure mit H_2SO_4 bei hoher Temperatur und unter Druck entstehen, als Pikrat, ein Oxydiaminopyrimidin isoliert. Da aus den Zersetzungsprodd. von Nukleïnsäuren bisher nur solche Mono- oder Dioxypyrimidinderivate erhalten worden sind, bei denen sich O in 2- oder 6-Stellung, bezw. in beiden, befindet, so ist anzunehmen, daſs auch bei der KUTSCHERschen Base das O-Atom entweder 2- oder 6-Stellung einnimmt. Es sind dann, wenn die NH_2-Gruppen an C gebunden sind, 4 Oxydiaminopyrimidine möglich, und zwar 6-Oxy-2,4-diaminopyrimidin, 2-Oxy-4,6-diaminopyrimidin, 6-Oxy-2,5-diaminopyrimidin u. 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin. Von diesen ist das 6-Oxy-2,4-diaminoderivat von TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1371; C. **1900**. I. 1272) u. das 2-Oxy-4,6-diaminoderivat von WHEELER u. JAMIESON (Amer.

Chem. J. **32**. 343; C. **1904**. II. 1413) synthetisiert worden. Beide können mit der KUTSCHERschen Base nicht identisch sein, weil ersteres durch H_2SO_4 vollkommen zers., letzteres in Barbitursäure übergeführt wird.

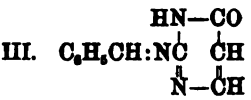
In der vorliegenden Abhandlung wird die Darst. des *2,5-Diamino-6-oxypyrimidins* (I.) beschrieben. Dieses konnte nach drei verschiedenen Methoden gewonnen werden. Isocytosin (WHEELER u. JOHNSON, Amer. Chem. J. **29**. 493; C. **1903**. I. 1310) wird durch HNO_3 bei Ggw. von kons. H_2SO_4 nahezu quantitativ in *2-Amino-5-nitro-6-oxypyrimidin* (IV.) umgewandelt, u. dieses kann durch Aluminiumamalgam in ammoniakal. Lsg. glatt zum 2,5-Diamino-6-oxypyrimidin reduziert werden. Dasselbe Pyrimidin entsteht aus 2-Äthylmerkapto-5-amino-6-oxypyrimidin beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 und aus 5-Bromisocytosin beim Erhitzen mit kons. wss. NH_3. Praktisch kommt für die Darst. der Base nur die erste der drei angegebenen Methoden in Betracht. Das 2,5-Diamino-6-oxypyrimidin stimmt in seinen Eigenschaften mit der KUTSCHERschen Base, so weit die Angaben über die letztere einen Ver-



I.



II.

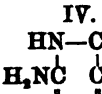


III.

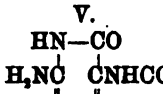
gleich zulassen, überein. Beim Erhitzen mit 20%ig. H_2SO_4 auf 130—140° bleiben ca. 50% der Base unverändert, 1 Teil wird in ein wl. Derivat umgewandelt, das als *2-Amino-5,6-dioxypyrimidin* (II.) identifiziert wurde. Die B. von Aminouracil wurde nicht beobachtet. Während sich Isocytosin sehr leicht nitrieren läßt, bleibt auffallenderweise dessen Benzalderivat (III.) auch bei 24stünd. Erhitzen mit einem Gemisch aus rauchender HNO_3 u. kons. H_2SO_4 unverändert. Bei Einw. von $NaNO_2$ auf eine Lsg. von Isocytosin in Eg. entsteht kein Nitrosoderivat, wie bei der Ähnlichkeit, welche die Struktur des Isocytosins mit der der 3- oder 5-Pyrazolone aufweist, erwartet werden könnte.

Unterss. über das 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin sind im Gange.

Experimentelles. *2-Amino-5-nitro-6-oxypyrimidin*, $C_4H_4O_3N_4$ (IV.), mkr. Prismen (aus W.), beginnt bei 280° sich zu bräunen, zers. sich aber unterhalb 300° nicht, wl. in h. W. — *2,5-Diamino-6-oxypyrimidin*, $C_4H_6ON_4 \cdot H_2O$ (I.), große Prismen, die wasserfreie Base zers. sich bei ca. 245° unter geringem Aufbrausen, sll. in W. Die Verb. ist eine starke zweisäurige Base u. bildet charakteristische Salze. Sie wird durch Phosphorwolframsäure und $HgCl_2$ aus wss. Lsg. gefällt. Bei Zusatz von Platin- u. Goldchloridlsg. zur wss. Lsg. der Base scheiden sich keine Doppelsalze aus. Mit Kaliumwismutjodid entsteht ein ziegelroter Nd. Pikrat, $C_4H_6ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gedrungene Nadeln, die sich je nach Art des Erhitzens bei 250—300° zers., swl. in W. Dihydrochlorid, $C_4H_6ON_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$, große Prismen (aus kons. HCl), die Tendenz zur Zwillingsbildung besitzen, ll. in W. Nitrat, $C_4H_6ON_4 \cdot 2HNO_3$, gut ausgebildete Prismen (aus 20%ig. HNO_3), sll. in W. Sulfat, $C_4H_6ON_4 \cdot H_2SO_4$, nadelförmige Prismen (aus W.), gut ausgebildete schlanke Prismen (aus verd. H_2SO_4), swl. in Wasser. Das Sulfat ist das charakteristischste Salz. — *2-Amino-5,6-dioxypyrimidin*, $C_4H_5O_2N_3$ (II.), Krusten mkr. Prismen (aus W.), die sich beim Erhitzen bräunen, aber unterhalb 300° nicht zers. Das Pikrat (mkr. Prismen) verkohlt bei 240—250°, braust aber unterhalb 280° nicht auf, während sich das Pikrat des Aminouracils bei 247° unter starkem Aufbrausen zers. — *2-Amino-5-benzoylamino-6-oxypyrimidin* (V.) wurde als Hydrochlorid, $C_{11}H_{11}O_2N_4Cl$, erhalten durch Kondensation von Guanidin mit Natriumformylhippursäureester, Einw. von $HgCl_2$ auf die



IV.



V.

mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. und Zers. des entstandenen Hg-Salzes mit H_2S. Mkr. Nadeln, die sich bei ca. 275° unter Aufbrausen zers. — *2-Benzalamino-6-oxypyrimidin*, $C_{11}H_9ON_3$ (III.), wurde dargestellt durch Erhitzen von Isocytosin mit der äquimol. Menge Benzaldehyd auf 160—180°. Gelbe, kristallinische M., die sich bei 238—242° zers., unl. in W. und A. Zeigt sowohl saure wie basische Eigenschaften. Löst sich in NH_3 mit tiefroter Farbe. Die Salze werden durch W. zers. (Amer. Chem. J. **34**. 554—67. Desbr. [Mai.] 1905. New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

J. Mellanby, *Globulin*. Lsg. von Globulin durch Neutralsalze ist auf die Wrkg. der freien Ionen zurückzuführen. Ionen von gleicher Valenz, gleich ob positive oder negative, sind gleich wirksam, und zwar ist die Wirksamkeit der Ionen verschiedener Valenz direkt proportional den Quadraten ihrer Valenz. Die von einer bestimmten Konzentration der Neutralsalzlsg. gelöste Globulinmenge ist direkt proportional der Stärke der ursprünglichen Globulinsuspension. Die Ausfällung des Globulins in Neutralsalzlsgg. durch Neutralsalze beruht auf einer Molekularverb. zwischen Salz und Globulin, die nur im Überschuſs des verbundenen Salzes stabil ist. Schwermetallfällung beruht ebenfalls auf der B. von stabilen Salz-Globulinverbb. — Die Lsg. von Globulin in SS. oder in Alkalien ist von der Natur einer chemischen Verb. Die relative Lösungskraft der starken SS. und Alkalien ist von demselben Grade, wie ihre chemische Acidität. (Journ. of Physiology **33**. 338—73. 30/12. 1905. [September 1904.] Wellcome physiological research laboratories.) RONA.

A. Panormow, *Über einige Eigenschaften des Columbins, eines Albumins aus dem Eiweiſs der Taubeneier*. Neben dem früher aus dem Eiweiſs der Taubeneier abgeschiedenen, gut kristallisierbaren Columbinin (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 385; C. **1900**. II. 770) hatte Vf. durch fraktionierte Fällungen mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 690; C. **1903**. II. 1260) noch ein zweites Albumin, das *Columbin*, isoliert, welches die Zus.: C = 52,47, H = 7,16, N = 14,82%, und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -36,33°$ zeigt. Es stellt einen unbeständigen Körper dar, dessen wss. Lsgg. sauer reagieren u. sowohl durch A. wie durch Lsgg. des HgJ_2 + KJ und Pb-Acetat mit NH_3 gefällt werden. Die *HCl-Verb.* dieses Albumins hat die Zus.: C = 50,67, H = 6,87, N = 14,03, Cl = 2,85, S = 1,43%. Ihre wss. Lsgg. zeigen das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -67,21°$ und nach vorherigem Erwärmen auf 100° $[\alpha]_D^{20} = -87,27°$. Frische Lsgg. der analogen *HBr-Verb.* zeigten $[\alpha]_D^{20} = -87,39°$. Columbinin u. Columbin sind die einzigen Albumine des Eiweiſses der Taubeneier und kommen in denselben in gleichen Mengen vor. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 915—23. 26/11. 1905. Kasan. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.) v. ZAWIDZKI.

A. Panormow, *Über einige Eigenschaften der Albumine aus dem Eiweiſs der Enteneier*. Durch fraktionierte Fällungen des Eiweiſses der Enteneier mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. hatte Vf. folgende zwei Albumine isoliert: *Anatinin*, fällbar durch konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. von der Zus.: C = 50,33, H = 6,85, N = 14,64, S = 2,96% u. dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -81,95°$. Seine *HCl-Verb.* zeigte in frischen Lsgg. das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -77,2°$ und in Lsgg., die vorher auf 100° erhitzt waren, $[\alpha]_D^{20} = -80,71°$. — *Anatin*, fällbar durch verd. $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg., zeigte die Zus.: C = 52,15, H = 7,30, N = 14,92, S = 2,01% u. das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -37,09°$. Seine *HCl-Verb.* das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -39,22$. Es sind dies die einzigen Albumine des Enteneiweiſses, das auf 1 Teil Anatin 2 Teile Anatinin enthält. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 923—30. 26/11. 1905. Kasan. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.) v. ZAWIDZKI.

S. Maximowitsch, *Über einen Eiweifskörper aus dem Blutserum der Kühe.* Vf. versetzt das durch Centrifugieren des defibrinierten Blutes erhaltene Serum mit gleichem Volumen einer gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. Es fällt hierbei ein Nd. heraus, der beim Dialysieren gegen W. teilweise in die Lsg. geht. Diese Lsg. wird bis zur beginnenden Trübung, mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. versetzt und stehen gelassen. Die ersten Fraktionen des sich aus ihr ausscheidenden Nd. stellen einen einheitlichen Eiweifsstoff von der Zus.: C = 52,33, H = 7,00, N = 15,89, S = 1,19% dar, entsprechend der Formel $C_{357}H_{552}N_{98}S_3O_{122}$. Er ist linksdrehend, $[\alpha]_D^{20} = -48,37°$, und bildet Verbb. mit Säuren. Die Verb. *Alb.* + *7 HCl* zeigt in frischen Lsgg. $[\alpha]_D^{20} = -77,75°$ u. nach Erwärmen derselben auf 100° $[\alpha]_D^{20} = -84,05°$. Frische Lsgg. der Verb. *Alb.* + $3H_3PO_4$ weisen $[\alpha]_D^{20} = -71,38°$, erwärmte $[\alpha]_D^{20} = -82,52°$. Im allgemeinen ähnelt dieser Eiweifsstoff demjenigen, den Vf. aus dem Serum des Pferdeblutes isoliert hatte. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 931—40. 26/11. 1905. Kasan. Physiol.-chem. Lab. d. Univ.) v. ZAWIDZKI.

Physiologische Chemie.

Fr. N. Schulz, *Physiologische Chemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1904. (Chem. Ztschr. **4**. 537—39. 1/12. 553—61. 15/12. 1905. Jena.) WOY.

L. Van Itallie, *Sind Vogelbeeren giftig?* Für die Giftigkeit von Vogelbeeren, den Früchten von Sorbus aucuparia, kommen 2 Körper in Betracht, HCN u. Parasorbinsäure. Im Fruchtfleisch der Beeren kommt HCN nicht vor, in 10 g getrockneten Samen, etwa 2000 Beeren entsprechend, wurde 7,29 mg HCN nachgewiesen, von Parasorbinsäure aber wurde noch nicht 1 g in 2,5 kg Beeren nachgewiesen. Aus diesen Ergebnissen der chemischen Unters. und aus physiologischen Verss. mit Mäusen u. Ratten kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs das Vorhandensein von Vogelbeerbäumen in öffentlichen Anlagen auch für Kinder keine Gefahr bedeutet. (Pharmaceutisch Weekblad **42**. 1057—59. 23/12. [Nov.] 1905. Utrecht.) LEIMBACH.

G. Sani, *Über das Öl von Arbutus Unedo.* Man verwendet neuerdings die Früchte von Arbutus Uneto bei Perugia, sogar schon fabrikmäfsig, zur Darst. von A. Nach Vf. würde sich ein derartiger Betrieb noch lohnender gestalten, wenn man das im Destillationsrückstand enthaltene Öl extrahieren würde. Die Samen von Arbutus Unedo enthalten 39,03% eines goldgelben Öles von süfsem Geschmack u. — aber nur in frischem Zustande — charakteristischem Geruch. D^{15}. 0,9208; Refraktometerzahl im ZEISSschen App. bei 25° 71°. Das Öl beginnt bei —9° sich zu trüben, ist bei —19° noch fl., bei —23° von butterähnlicher Konsistenz und bei —27° fest. Bei der Elaidinprobe nimmt es auch nach mehreren Tagen nur eine intensive Braunfärbung an und gehört zu den trocknenden Ölen. Seine Konstanten sind: VZ. 208, Jodzahl 147,86, innere Jodzahl 155,84, REICHERT-WOLLNYsche Zahl 0,861, HEHNERsche Zahl 92,48, MAUMENÉsche Zahl (im TORTELLIschen App. und mit Olivenöl verd.) 103,5° und VZ. der flüssigen SS. 198,26.

Bei der chemischen Unters. des Öles durch Trennung der festen von den fl. Säuren nach bekannten Methoden fand Vf., dafs dasselbe aus den Glyceriden der *Palmitin-*, *Öl-*, *Linol-* u. *Isolinolensäure* besteht unter Vorherrschen der beiden letzteren. Das Verhältnis stellt sich, nach der Methode von HAZURA berechnet, zu 3,43 Öl-, 53,753 Linol- und 24,332 Isolinolensäure auf 100 g Öl. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 619—23. 3/12. 1905. Perugia. Agrikulturchem. Lab. des k. landw. Inst.) ROTH-Breslau.

Jacques Maheu, *Über die Existenz von Kautschukmilchsaftgefäßen in einer Menispermaceenart: Tinomiscium Miers.* Im Parenchym der Mehrzahl der Tinomisciumarten fand Vf. natürliche, milchsaftführende Gefäße, welche durch Aufsaugung der transversalen Zwischenwände entstehen. Dieselben enthalten eine beträchtliche Menge *Kautschuk*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 958—59. [4/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

Richard Firbas, *Über die Einwirkung des arabischen Gummis auf Morphin.* Im Anschluſs an die Unterss. von BOURQUELOT (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 475; C. **1904**. II. 245) hat Vf. die Oxydationswrkg. des arabischen Gummis auf Morphin in Hinsicht auf den Vorschlag von WEISS, 12 %ig. Opiumpulver durch Zusatz von Gummi auf einen Gehalt von 10 % Morphin einzustellen, näher studiert. Es ergab sich, daſs bei der Einwrkg. von arabischem Gummi in Lsg. auf Morphin eine Umwandlung des letzteren in Oxymorphin, je nach der Konzentration der Lsg. und der Dauer der Einw. tatsächlich, wenn auch verhältnismäſsig langsam, stattfindet. Das gebildete *Oxymorphin* kann, wenn es nicht in zu geringer Menge vorhanden ist, mittels Kaliumchromat, mit dem es einen Nd. erzeugt, nachgewiesen werden. Eine Einwrkg. des Gummis in Substanz auf Opiumpulver und Opiumextrakt konnte dagegen, selbst wenn diese Prodd. sich in feuchtem Zustande befanden, innerhalb 6 Wochen durch ev. Abnahme des Morphingehaltes nicht beobachtet werden. (Pharm. Post. **38**. 735—38. 17/12. [9/12.* 1905] Wien.) DÜSTERBEHN.

L. Guignard, *Neue Beobachtungen über die Bildung und die quantitativen Schwankungen des Cyanwasserstoff liefernden Prinzips des schwarzen Holunders.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 16; C. **1905**. II. 498.) Vf. hat Blätter und grüne Zweigrinde des schwarzen Holunders in den verschiedenen Stadien ihrer Entw. auf ihren Glucosidgehalt, sowie die Wurzelrinde und Früchte des schwarzen Holunders und verschiedene Organe verwandter Arten auf die Ggw. von Emulsin untersucht. Das Ergebnis war folgendes. Das Glucosid erfährt mit dem Alter der Blätter eine nur geringe Abnahme. Gegen das Ende der Wachstumsperiode wandert es nicht in den Stamm, sondern bleibt im Blatt, welches abfällt. Die Zweigrinde des schwarzen Holunders enthält um so weniger Glucosid, je älter sie ist. Dieser Unterschied im Glucosidgehalt rührt indessen daher, daſs die Rinde sich mit dem Alter verdickt, und die Internodien sich verlängern. In der Rinde, wie im Blatt scheint der Glucosidgehalt mit demjenigen des Chlorophylls in Beziehung zu stehen; er ist zu Beginn des Winters in den Knospen nicht gröſser wie in der Rinde. Die Früchte enthalten während ihrer Entw. so lange Glucosid, als sie noch grün sind; mit der Reife verschwindet das Glucosid vollständig. Der frische Saft der reifen Früchte liefert keine Spur HCN und enthält auch kein Emulsin, während letzteres sich in dem reifen Samen vorfindet. Ebenso enthalten Zweig- und Wurzelrinde des schwarzen Holunders Emulsin, und zwar, wie auch die Blätter, mehr, als sie zur Zers. des vorhandenen Glucosids nötig haben. — Blätter-, Zweig- und Wurzelrinde von Sambucus racemosa und Sambucus Ebulus sind frei von Glucosid, enthalten aber Emulsin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1193—1201. [26/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

Henri Jumelle, *Raphia Ruffia, eine wachsliefernde Palme.* Die nach Abtrennung des Raphiabastes verbleibenden Blattreste liefern, wenn sie getrocknet u. dann in groſsen Tüchern geklopft werden, ein dem Carnaubawachs ähnliches Prod. Dieses Wachs besitzt eine gelbe bis braune Farbe, ist leicht zerbrechlich und kann ohne Schwierigkeit gepulvert werden. Es ist unl. oder swl. in Chlf., Ä., PAe., absol. A., Bzl., CS_2 und Aceton, l. in sd. A.; scheidet sich beim Erkalten der alkoh. Lsg. als weiſse M. von der Konsistenz des Schweinefettes wieder ab, die beim

Trocknen körnig und zerreiblich wird und beim Schm. wieder eine braune Farbe annimmt; F. 82°, D. etwa 0,950. Beim Annähern an eine Flamme schm. das Wachs, ohne sich zu entzünden; der geschmolzene Anteil läßt sich schlecht kneten. HCl, HNO_3 und H_2SO_4 sind ohne Wrkg. auf das Wachs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1251—52. [26/12.* 1905].) DÜSTERBEHN.

A. v. Korányi und **J. Bence**, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Wirkung der Kohlensäure auf das Blut.* Wird der CO_2-Gehalt des Blutes erhöht, so nehmen bekanntlich die Blutkörperchen W. und Anionen aus dem Serum auf, der Eiweiß-, Fett- und Zuckergehalt, die Menge des trockenen Rückstandes, das spezifische Gewicht, der osmotische Druck des *Serums* nehmen zu, die Viskosität des Blutes steigt; die Veränderungen sind umkehrbar, indem sie nach Austreibung der CO_2 sämtlich verschwinden. Vff. suchten in ihren Unterss. festzustellen, wie weit diese Veränderungen untereinander zusammenhängen. Untersucht wurde defibriniertes oder mit Hirudin behandeltes Schweineblut, durch welches ein mit W. gesättigter CO_2- oder O-Strom geleitet wurde. — Aus den mitgeteilten Verss. ergibt sich, daß der Brechungskoeffizient (R) des Serums am kleinsten ist, wenn das Blut O-reich und CO_2-arm ist. Mit steigendem CO_2-Gehalt nimmt R schnell zu. Ferner nimmt mit steigendem CO_2-Gehalt die Leitfähigkeit des Blutes ab. Die Leitfähigkeit des Serums wird durch den Gasgehalt des Blutes kaum beeinflußt. Die Viskosität des Blutes ist am größten, wenn das Blut an CO_2 am reichsten ist. Wird die CO_2 durch O vertrieben, so nimmt bis zu einem Minimum die Viskosität des Blutes ab, um nach weiterer O-Zufuhr wieder zuzunehmen. Die nähere Analyse dieser Ergebnisse (bezüglich der Einzelheiten cf. Original) zeigte, daß die Ausscheidung derjenigen Stoffe aus den Blutkörperchen, die auf die Refraktion des Serums wirken, von der Größe der Volumenveränderung der Blutkörperchen bestimmt und die Aufnahme der Elektrolyte von seiten der Blutkörperchen unter CO_2-Wrkg. ebenfalls durch die Volumenveränderung dieser quantitativ geregelt wird. — Veränderungen der Viskosität des Blutes verlaufen im großen und ganzen den Volumenänderungen der Blutkörperchen parallel; je größer die einzelnen Blutkörperchen sind, desto stärker beeinflussen sie die Blutviskosität. Diese nimmt mit der Blutkörperchenzahl zu. Es ist jedoch möglich, daß die Viskosität des Blutes mit zunehmender Konzentration des Serums ebenfalls zunimmt. Das erwähnte Minimum der Viskosität ist wahrscheinlich auf eine Änderung der elektrischen Ladung der Blutkörperchen während der Austreibung der CO_2 zurückzuführen. — Durch Säurezusatz wird eine ähnliche Zunahme, durch Zusatz von Lauge eine ähnliche Abnahme des Brechungskoeffizienten des Serums herbeigeführt wie durch CO_2, bezw. einen O-Strom. Überschüssige Lauge bewirkt wiederum eine Zunahme von R von einem Minimum an, und je mehr CO_2 im Blute enthalten ist, desto mehr Lauge muß dem Blute bis zum Erreichen des Minimums von R zugefügt werden. Die Erniedrigung von R bei Laugenwrkg. ist ferner ceteribus paribus um so bedeutender, je größer der Gehalt des Blutes an Körperchen ist. (PFLÜGERS Arch. **110**. 513—32. 15/12. 1905. Budapest.) RONA.

Otto Porges, *Über die Beziehungen zwischen Bakterienagglutination und Ausflockungserscheinungen der Kolloide.* Gewisse Veränderungen des Bakterienproteïns (z. B. Erhitzen auf 80°) erhöhen die Stabilität von Bakteriensuspensionen bedeutend, wogegen die Zerstörung der Proteïne bis zu einem gewissen Grade „Spontanagglutination" herbeiführen kann. Man gelangt also zu der Annahme, daß der Suspensionszustand der Bakterien durch ihr Eiweiß bedingt ist, das die übrigen, der Menge nach zurücktretenden Bestandteile (Chitin u. andere Gerüstesubstanzen) in der Schwebe erhält. Ist diese Annahme richtig, so kann man die Ausflockung

der Bakterien mit der Ausflockung der Eiweifskörper vergleichen. Die Verss. ergaben, dafs alle untersuchten Bakterien von $(NH_4)_2SO_4$, Typhus- u. Cholerabacillen auch von $MgSO_4$, die letzteren sogar von NaCl ausgefällt werden. Bei Ermittlung der Fällungsgrenzen wurde die HOFMEISTERsche Methode verwendet. Die untere Ausflockungsgrenze steigt mit der Verdünnung der Aufschwemmung in geringem Mafse, während die obere Ausflockungsgrenze für alle Verdünnungen der Bakterienaufschwemmung konstant bleibt. Ein gleiches Verhalten hat HOFMEISTER für die Salzfällung der Eiweifskörper festgestellt. Die Ausflockung ist völlig reversibel, d. h. durch Verminderung der Konzentration der $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gelingt es, die Bakterien wieder zu suspendieren, ein Verhalten, das mit den bei der Eiweifsfällung festgestellten Tatsachen wieder übereinstimmt. Der Vorgang bei beiden Erscheinungen ist also derselbe.

Aus der Aussalzbarkeit der Bakterien läfst sich ein Kriterium für die Stabilität ihrer Suspension gewinnen. Die native Kultur wird [durch $(NH_4)_2SO_4$] am leichtesten, die auf 80° erhitzte am schwersten ausgesalzen, was mit den Beobachtungen bezüglich der Agglutination völlig übereinstimmt. Die Salzfällungsgrenzen in der Reihe: Cholera, Typhus, Coli, Bac. Friedländer steigen; die gleiche Reihe ergibt sich hinsichtlich des Widerstandes gegenüber den ausflockenden Kräften eines Immunserums. Der Bac. Friedländer wird nach Beseitigung der ausflockungshemmenden Proteïnhüllen leicht agglutiniert. Danach scheint es, dafs die Agglutinabilität der Bakterien von der Menge der von ihnen produzierten Proteïne abhängig sei. Auch Schwermetallsalze und kolloide Substanzen wirken auf Bakterien ähnlich wie auf ihre Eiweifskörper ein. Die Agglutinationsrk. zeigt in gewisser Hinsicht Ähnlichkeit mit der Einw. von Leichtmetallsalzen auf die Bakterien, in anderer Hinsicht mit der der Schwermetalle auf Kolloide.

Vf. zeigt weiter, dafs mit steigender Menge eines zugesetzten Agglutinins die zur Agglutination erforderliche Salzmenge abnimmt. Für das Ausflockungsvermögen ist die Wertigkeit des Kations von ausschlaggebender Bedeutung; man mufs aber den Wesensvorgang bei der Aussalzung und bei der Salzfällung von Agglutininbakterien als einen differenten ansehen, trotzdem die bei beiden Erscheinungen zu beobachtende Reversibilität der Ausflockung Analogien erkennen läfst. Die Agglutination ist an ein Optimum der Konzentration gebunden, das oft erst nach Verminderung der ausflockenden Kräfte in Erscheinung tritt. Man kann die Wirkungsweise des Agglutinins mit der eines fällenden Kolloids völlig identifizieren. Die von EISENBERG und VOLK für das Agglutinin aufgestellte Vorstellung eines komplexen Baues ist zur Erklärung der Vorgänge nicht mehr nötig.

Bei Unters. der Beziehungen zwischen Salzen und Agglutinin kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs Elektrolyte eine durch Kolloide verursachte Ausflockung verstärken, bezw. überhaupt in Erscheinung treten lassen können; das Zusammenwirken von Salz und kolloidalem Fällungsmittel ist nicht als einfache Summe ihrer Einzeleffekte aufzufassen.

Jedenfalls sind weitere Unterss. über die Agglutinationsrk. gleichbedeutend mit der Erforschung der Ausflockungserscheinungen der Kolloide, speziell der Eiweifskörper. In diesem Sinne erfährt die von PALTAUF aufgestellte und von KRAUS experimentell gestützte Agglutinationstheorie eine neue Bestätigung, die zu dem allgemeinen Satz berechtigen dürfte: Präzipitation (Fällung) eines Bakterienbestandteils ist die Ursache der Bakterienausflockung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 133—50. 24/11. 1905. Wien. Staatl. serotherap. Inst.)

PROSKAUER.

Wolfgang Pauli, *Über die elektrische Ladung von Eiweifs und ihre Bedeutung.* Nach einer allgemeinen Übersicht über den jetzigen Stand der Kolloidchemie bespricht Vf. eigene Verss., die das elektrische Verhalten von gelöstem, von Elektro-

lyten möglichst befreitem Eiweifs geprüft haben. Eine grofse Reihe von elektrischen Konvektionsprüfungen ergab, dafs ein sorgfältig von Elektrolyten befreites Eiweifs keine erkennbare elektrische Ladung zeigt; auch nach 24-stdg. elektrischer Durchströmung wandert es nicht zu einer der Elektroden. Ebenso erweist sich auch jeder der eiweifsartigen Bestandteile des Serums, Albumin, Pseudo- u. Euglobulin, bei Abwesenheit von Elektrolyten als elektrisch ungeladen. Zusatz von neutralen Alkali- und Erdalkalisalzen vermag dem ungeladenen Eiweifs keine Ladung zu erteilen. Spuren von SS. wie saure Salze erteilen dem Eiweifs eine positive, Laugen, Carbonate, sekundäre und tertiäre Alkaliphosphate eine negative Ladung. — Das salzfreie, unelektrische Eiweifs wird im Gegensatz zum natürlichen durch Fe-, Cu-, Hg-, Pb-, Zn-Salze nicht ausgeflockt: das elektropositive Metallhydroxyd, der eigentliche eiweifsfällende Bestandteil, findet hier kein Kolloid mit entgegengesetzter elektrischer Ladung vor. — Der A., ein Nichtelektrolyt, fällt die Eiweifskörper durch Verdrängung derselben aus ihrem Lösungsmittel, dem W. Dementsprechend wird unelektrisches Eiweifs durch A. mächtig gefällt. Ladet man jedoch das Eiweifs positiv oder negativ, so wird die Fällbarkeit durch A. gehemmt oder völlig aufgehoben, da die abstofsenden elektrischen Kräfte zwischen den kleinsten Eiweifsteilchen dem Zusammenfliefsen oder -flocken derselben durch Oberflächenspannung entgegenwirken. — Die Tatsache, dafs das Eiweifs in den Gewebssäften, im Gegensatz zu dem unelektrischen Eiweifs, durch die positiven Schwermetalle fällbar ist, zeigt die negative Ladung des nativen Eiweifses an. Diese Ladung kann nur den von seinen Salzen, und zwar von den Carbonaten und Phosphaten abgespaltenen HO-Ionen entstammen. — Vf. bespricht dann die Fällungsverhältnisse des natürlichen, elektronegativen Eiweifses durch neutrale Alkalisalze, wobei die antagonistischen Ionenwrkgg. in Erscheinung treten (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 225; **5**. 27; C. **1903**. I. 40; **1904**. I. 733). Wird das Eiweifs durch leichtes Ansäuern elektropositiv gemacht, so werden, wie es nach der Theorie zu erwarten ist, die früher fällungswidrigen Bromide, Jodide und Rhodanide zu starken Eiweifsfällern, u. die vorher fällenden zu hemmenden Salzen. Die gleiche Umkehr der Ionenwrkgg. wie durch SS. wird auch durch Zusatz von Salzen der Erdalkalien Ca, Ba, Sr zu natürlichem Eiweifs bewirkt; auch in diesem Falle wird ein Umschlagen der Eiweifsladung aus einer negativen in eine positive eintreten, da die neutralen Erdalkalisalze durch Umsetzung mit den Salzen der tierischen Fll. zu einer Säuerung führen. — Das Wesen des elektrischen Zustandes der Zellen läfst sich an den elektrischen Eigenschaften von Proteïnstoffen veranschaulichen. Nimmt ein etwa in verd. HCl schwebendes Eiweifsteilchen eine positive Ladung an, so mufs es mehr positive H- als negative Cl-Ionen aufnehmen, d. h. für Ionen halb durchlässig sein. Die elektrischen Erscheinungen an tierischen Zellen, wie Muskeln, Nerven, Blutkörperchen, sind auch in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern (Oker-Blom, Bernstein, Höber) auf ihre Halbdurchlässigkeit für Ionen zurückgeführt worden. Zum Schlufs weist Vf. auf die grofse Verwandtschaft zwischen den Kolloid- und den Immunkörperrkk. hin. Auch zwischen Immunkörperrkk. u. den Befruchtungsvorgängen scheinen mehr als zufällige Ähnlichkeiten zu bestehen. (Naturw. Rundsch. **21**. 3—5 u. 17—20. 4/1. 1906. [5/12. 1905]. Vortrag in der morpholog.-physiolog. Gesellschaft in Wien.) Rona.

Hans Sachs, *Über Komplementoide.* Ehrlich hat in Gemeinschaft mit dem Vf. die Existenz der Komplimentoide bewiesen. Gay leugnet diese Existenz und behauptet, dafs es sich vielmehr um Komplemente handele, die durch die gewählte Inaktivierungstemperatur (51°) sowohl in ihrer Bindungsfähigkeit, als auch in ihrer hämolytischen Wrkg. abgeschwächt sind. Vf. zeigt durch Nachprüfung der Verss. von Gay und durch andere Verss., dafs es im Gegensatz zu Gay Komplementoide

im eigentlichen Sinne gibt, d. h. Komplementmodifikationen, deren zymotoxische Gruppen völlig zerstört, deren haptophore Gruppen aber erhalten geblieben sind. Man ist also nach wie vor berechtigt, an den Komplementen eine labilere zymotoxische und eine stabilere haptophore Gruppe zu unterscheiden.

Vf. knüpft an seine Ausführungen einige Bemerkungen über den Einfluſs der physiologischen NaCl-Lsg. auf die hämolytischen Prozesse; letztere werden durch NaCl-Lsg. nicht gehemmt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 125 bis 129. 24/11. 1905. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. experim. Therapie.) PROSKAUER.

Hans Sachs, *Über das Zusammenwirken normaler u. immunisatorisch erzeugter Amboceptoren bei der Hämolyse.* PFEIFFER und FRIEDBERGER hatten festgestellt, daſs n. Sera, die an und für sich keine antilytische Fähigkeit besitzen, eine solche erlangen, wenn man sie vorher mit Bakterien digeriert. Die Sera werden spezifisch antilytisch in dem Sinne, daſs ein mit Choleravibrionen ausgefälltes Serum nur die Bakteriolyse der Choleravibrionen hemmt, ein mit Typhusbacillen ausgefälltes Serum ausschlieſslich Typhusbakterien vor der Bakteriolyse schützt. Vf. berichtet über analoge Erscheinungen, die ihm bei der Nachprüfung der obigen Beobachtungen an hämolytischen Seris begegneten, und deren Analyse durch die übersichtlicheren Verhältnisse des Reagensglasvers. erleichtert war. Als Blutarten benutzte er Hammel- und Schweineblut, welche durch die entsprechenden Immunsera unter Benutzung von Meerschweinchenserum als Komplement gel. wurden. Digeriert man inaktives n. Kaninchenserum mit Hammel-, resp. Schweineblut, so gewinnt es antilytische Eigenschaften, und zwar derart, daſs das mit Hammelblut digerierte Serum nur die Hämolyse des Hammelblutes, nicht aber diejenige des Schweineblutes hemmt, und das mit Schweineblut behandelte Serum sich umgekehrt verhält. Es wird also das an und für sich nicht antilytische Kaninchenserum durch Vorbehandlung mit entsprechenden Blutarten spezifisch antilytisch. Der Ambozeptor wird dabei nicht beeinfluſst. Man kann die fraglichen antilytischen Stoffe als Antikomplemente auffassen, denn der Vers. lehrt, daſs das nach der Digestion mit einer Blutart (hier Hammelblut) erfolgende Erscheinen der hemmenden Wrkg. des Serums lediglich durch die Absorption der n., auf Hammelblut wirkenden Ambozeptoren bedingt ist. Läſst man die n. Ambozeptoren isoliert mit in Rk. treten, so bleibt die antilytische Wrkg. des Hemmungsserums aus. Das Fehlen der antilytischen Wrkg. im nativen Serum ist nur ein scheinbares. Die Hämolyse des Hammelblutes durch Immunserum wird zwar gehemmt, dafür aber treten die n. Ambozeptoren des Kaninchenserums in Aktion und bewirken vereint mit dem Komplement des Meerschweinchenserums die Hämolyse. Das mit Hammelblut digerierte Kaninchenserum hat die Ambozeptoren für Hammelblut verloren, enthält aber noch diejenigen für Schweineblut. Es hindert daher nur die Hämolyse des Hammelblutes durch Immunserum. Vf. erläutert diese Erscheinungen noch weiter und führt noch kasuistische Befunde an, die dafür sprechen, daſs die hemmende Wrkg. eine Antikomplementwrkg ist. (Deutsch. med. Wochenschr. **31**. Nr. 18. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. experim. Therap. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

P. Ehrlich u. H. Sachs, *Über den Mechanismus der Antiamboceptorwirkung.* Vff. weisen nach, daſs es sich bei den Antiamboceptoren BORDETs um gegen die komplementophilen Gruppen gerichtete Antikörper handelt, u. daſs diese Annahme im Einklange mit den gefundenen Tatsachen steht (vgl. auch Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **37**. 398; C. **1905**. I. 1504). Nach der Sensibilisierungstheorie BORDETs sind nur solche Antiamboceptoren denkbar, die den Herantritt des Ambozeptors an die Zelle hindern. Da es aber auch andersartige Antiamboceptoren gibt, so müssen eben dem Ambozeptor noch andere Affinitäten zukommen, als diejenigen

zur Zelle, und man gelangt damit zu der den Begriff Amboceptor definierenden Auffassung EHRLICHs. Die Sensibilisierungstheorie mufs demnach fallen gelassen werden. Vff. haben sogar bei ihren Versa. eine Erscheinung beobachtet, die das entgegengesetzte Verhalten, wie das von BORDET beschriebene zeigte. Während BORDET gefunden hatte, dafs das Antiserum auf den an die Zelle verankerten Amboceptor als Antiamboceptor wirkt, und dafs diese Wrkg. durch n. Kaninchenserum aufgehoben wird, sind die Vff. einem Falle begegnet, der gewissermafsen das Spiegelbild zu dem von BORDET entworfenen Schema darstellt. Es kann also vorkommen, dafs der Antiamboceptor an sich nicht wirkt und erst durch einen Zusatz normalen Kaninchenserums wirksam wird. Es wurde nämlich festgestellt, dafs nach vorheriger Bindung des Amboceptors an die Zelle gröfsere Mengen des durch Immunserum erzeugten Antiserums nicht mehr die Hämolyse verhinderten. Vff. gehen daher näher auf die Erklärung dieses Phänomens ein.

Durch die neuen Versa. BORDETs (Ann. Inst. Pasteur **18** Nr. 10) hat die Amboceptorentheorie eine weitere wesentliche Stütze erfahren. Die Tatsache, dafs der Amboceptor aufser der cytophilen Gruppe noch andere Affinitäten besitzt, ist durch die Analyse der Antiamboceptorenwrkg. bewiesen, und der Umstand, dafs durch Besetzung dieser Gruppen dem Komplement der Zugang gesperrt ist, zeigt, dafs sie komplementophiler Art sind. (Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 19 u. 20. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. exper. Therap.; Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Yves Delage, *Einwirkung einiger Faktoren auf die experimentelle Parthenogenese.* Das Optimum der Temperatur bei den Versa. über experimentelle Parthenogenese liegt bei ca. 18°; es ist vorteilhaft, die Anfangstemperatur etwas höher, bei 20 oder 21° zu nehmen u. den Vers. bei einer Lufttemperatur von 18° fortzusetzen. Schwach saure Rk. der Fl. ist keineswegs immer von Vorteil; Vf. erhielt im Gegenteil gute Resultate, indem er die Fl. mit NH_3 oder NaOH alkal. machte. Neutrale Na-Salze sind noch vorteilhafter. Das wirksamste Medium für die parthenogenetische Entw. hatte die folgende Zus.: 3 ccm Meerwasser, 45 ccm $2^1/_2$-n. NaCl-Lsg., 72 ccm dest. W., 5 Tropfen Natriumsulfit. Vorheriger 1-stdg. Aufenthalt der Eier in einer Zuckerlsg. von 0,1—0,4 molekularer Konzentration war äufserst günstig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1201—4. [26/12.* 1905.].) ROSA.

H. Sachs, *Welche Rolle spielt das Lecithin bei der Sublimathämolyse?* DETRE und SELLEI sind durch Unterss. über die hämolytische Wrkg. des $HgCl_2$ zu der Auffassung gelangt, dafs der Tod der Zelle durch die Vereinigung des $HgCl_2$ mit den Lipoiden, speziell dem Lecithin, erfolgt (Wien. klin. Wchschr. **1904**. Nr. 30; vgl. auch Münch. med. Wchschr. **49**. Nr. 1 und Nr. 5; C. **1902**. I. 766. 1336). Diese Schlüsse stützen sich im wesentlichen auf Versa., nach denen einerseits die Ausschüttlung mit Ä. oder Chlf. dem Blutserum einen grofsen Teil seiner Schutzkraft gegenüber der hämolytischen Wrkg. des $HgCl_2$ entziehen, andererseits die blutlösende Wrkg. von $HgCl_2$-Lsgg. durch Ausschütteln mit Lsgg. von Lecithin in Chlf. oder Ä. beträchtlich vermindert werden soll. Bei Nachprüfung dieser Angaben stellte es sich heraus, dafs der Alkoholextrakt des Blutserums in keiner Weise die $HgCl_2$-Hämolyse hemmt; es hatten sich also die antihämolytischen Stoffe im A. nicht gel. Dagegen enthielt der eiweifshaltige Alkoholnd. den gröfsten Teil der Serumschutzstoffe. Die $HgCl_2$-bindenden Bestandteile des Serums gehören zu den Eiweifskörpern und haben mit den in A. l. Lipoiden nichts zu tun. Auch konnte festgestellt werden, dafs Lecithin selbst in den gröfsten zulässigen Mengen die Hämolyse durch $HgCl_2$ in keiner Weise hemmt, die Inkubationszeit der $HgCl_2$-Hämolyse wird sogar durch einen sehr geringen Lecithinzusatz ganz erheblich verkürzt. Die Angabe von DETRE und SELLEI, nach der sich Lecithin mit $HgCl_2$

zu einer unschädlichen Verb. vereinigt, ist nicht zutreffend; das Lecithin hemmt die $HgCl_2$-Hämolyse in keiner Weise, begünstigt sie im Gegenteil in hohem Maße. Durch Ausschütteln von $HgCl_2$-Lsg. mit Lecithin in Chlf.-Lsg. war ferner keine Abnahme des hämolytischen Wertes der wss. $HgCl_2$-Schicht zu bemerken, im Gegensatz zu den Angaben DETREs und SELLEIS. (Wien. klin. Wchschr. **18**. Nr. 35. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. experim. Therap. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Wilhelm Sternberg, *Die stickstoffhaltigen Süßstoffe.* Vf. verfolgt an Hand weiterer ausgedehnter Unterss. die Beziehungen zwischen der Qualität der Geschmacksempfindung und der chemischen Zus. der diese auslösenden Verbb. (vergl. Arch. f. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1904**. 483; C. **1904**. II. 1552). (Arch. f. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1905**. Suppl.-Band; II. Hälfte. 201—86. 28/12. 1905.) ABDERHALDEN.

Maria von Linden, *Assimilation von Kohlensäure durch Schmetterlingspuppen.* In reiner atmosphärischer Luft war die CO_2-Produktion der Schmetterlingspuppen (untersucht wurden Papilio podalirius, Sphinx nephortiae, Lasiocampa pini, ferner Raupen von Botys articata und von Vanessa urticae) nachts größer als bei Tag. Der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ während des Tags betrug im Mittel 0,664 (0,561 bis 0,730), während der Nacht im Mittel 0,76 (0,644—0,844). Im Winter kann die CO_2-Produktion ganz aufhören. — Wenn der atmosphärischen Luft größere Mengen CO_2 (5—30 auf 100) beigemischt waren, konnte oft eine Absorption von CO_2 beobachtet werden, die im Frühjahr häufig von einer Ausscheidung von O begleitet war. Der Prozeß der Assimilation fand häufiger bei Tag als bei Nacht statt, die Respiration hingegen war stärker bei Nacht als bei Tag. — Verhältnis der absorbierten CO_2 zu dem ausgeschiedenen O war in einer Versuchsreihe 0,812, in einer zweiten 1,028, das des absorbierten O und der ausgeschiedenen CO_2 0,998, bezw. 0,986. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1258—60. [26/12.* 1905.].) RONA.

H. Guillemard und **R. Moog**, *Beobachtungen auf dem Mont-Blanc über die Vermehrung der Blutkörperchen in der Höhe.* Vier Meerschweinchen u. sechs weißen Ratten ist gelegentlich einer Expedition der Vff. auf den Mont-Blanc (vgl. S. 148) Blut aus den Ohrläppchen u. aus dem Herzen durch Punktion entnommen worden. In allen Fällen konnte vom zweiten Tag des Aufenthalts in der Höhe an eine Vermehrung der Zahl der Blutkörperchen in der Peripherie nachgewiesen werden, im Centrum hingegen, einen Fall ausgenommen, der auch central eine Vermehrung zeigte, eine Verminderung. In allen Fällen ist eine Verminderung der Hämoglobinmenge vorhanden, was auf eine Neubildung von Blutkörperchen hinweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 64—67. [2/1.].) RONA.

T. Brailsford Robertson, *Studien zur Chemie der Ionenproteïdverbindungen.* I. *Über den Einfluß von Elektrolyten auf die Frequenz des Herzschlags.* Die Verss. zeigen, daß die Frequenz des Herzschlages — zur Unters. kamen Froschherzen — von der relativen Geschwindigkeit der Anionen und Kationen in der NaCl, KCl, $CaCl_2$ enthaltenden Nährlsg. abhängt. Die Formel $t = \frac{a\,u}{v\,(u+v)} + b$, wobei v die mittlere Geschwindigkeit der Anionen, u diejenige der Kationen, a und b Konstanten sind, entspricht sehr nahe dem beobachteten Einfluß der Elektrolyten auf die Frequenz des Schlages. Die Erscheinungen des Herzschlages heben die Eigenschaften, die zu erwarten wären, falls sie die Folgen einer periodischen Verdrängung von Kationen aus einem Kationenproteïd durch Anionen wären. Ist dies der Fall,

so verhält sich die Rk. zwischen Ion und Proteïd so, als ob sie in einer einfachen Addition von Ion und Proteïd bestände und gehorcht somit dem Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE. Bezüglich der theoretischen Ableitung der obigen Formel sei auf das Original verwiesen. (PFLÜGERs Arch. **110**. 610—24. 30/12. 1905. Adelaide. Physiolog. Lab. d. Univ.) RONA.

Hans Blau, *Über das p-Phenylendiamin.* Diese Base stellt nach Ansicht des Vfs. ein vorzügliches Haarfärbemittel dar, dessen kosmetische Wrkg. von keinem anderen Farbstoff übertroffen wird. Seine Lsgg. sind an und für sich unschädlich oder zum mindesten ebensowenig schädlich, wie andere zu dem gleichen Zweck gebräuchliche u. zugelassene Farbstoffe. Die Schädlichkeit der Lsgg. des p-Phenylendiamins, die vielfach beobachtet worden ist, rührt nicht von diesem selbst her, sondern von der B. eines durch Oxydation des p-Phenylendiamins entstehenden Prod., der sogen. BANDROWSKIschen Base (vgl. E. ERDMANN und E. VAHLEN, C. **1905**. II. 1809. D. Red.). Es ist auch mehrfach behauptet worden, daſs diese unangenehmen Reizwrkgg. dem *Chinondiimid*, welches durch Einw. von PbO_2 auf p-Phenylendiamin entsteht, zukommen. Jedoch ist nach Ansicht des Vfs. diese Behauptung durch nichts begründet. — Zum *Nachweis des p-Phenylendiamins* bedient sich Vf. folgender, von ihm aufgefundenen Rk., die er als Ligninrk. bezeichnet: Streicht man die Lsg. des Farbstoffs auf Holz, so entsteht eine wochenlang bestehen bleibende ziegelrote Färbung. Durch Zusatz von Essigsäure tritt der Farbenton rascher und greller auf, durch Alkali wird er zerstört. Die Reaktionsgrenze ist 2 mg Base für 1 l Fl. (Pharm. Post **38**. 752—53. 24/12. 1905. Vortr. im allgem. Österr. Apothekerverein am 16/12. 1905.) HÖNIGSBERGER.

Benjamin Moore und **Herbert E. Roaf**, *Über gewisse physikalische und chemische Eigenschaften von Lösungen von Chloroform und anderer Anästhetika. — Ein Beitrag zu dem Chemismus der Anästhetika. II.* In dieser Mitteilung erfährt die früher geäuſserte Ansicht der Vff. (Proc. Royal Soc. London **73**. 382; C. **1904**. II. 182), daſs Anästhetika unstabile Verbb. oder Aggregate mit den Proteïden des Zellkörpers bilden, neuerliche Stütze. Die Anästhesie ist danach auf eine Lähmung der chemischen Tätigkeit des Protoplasmas, infolge der B. solcher Aggregate zurückzuführen. — Wie die Verss. zeigen, ist die Löslichkeit all der untersuchten Anästhetika im Serum gröſser, als im W.: Löslichkeit des *Chlf.* in W. bei 13° 0,95%, im Serum 4%, von *Äthyläther* in W. bei 15° 8%, im Serum 11%, von *Äthylacetat* in W. bei 15° 7,9%, im Serum 10%, von *Amylalkohol* in W. bei 15° 2,4%, im Serum 8%, von *Amylacetat* in W. bei 15° 0,25%, im Serum 1,5%, von *Bzl.* in W. bei 15° 0,15%, im Serum 0,6%, von *Xylol* in W. bei 15° 0,016%, im Serum 0,2%. — Bei einer bestimmten Konzentration, die für jedes Quantum festgesetzt ist, tritt Opaleszenz auf, und die Ausscheidung des Eiweiſskörpers beginnt. Bei gleicher Konzentration des Chlf. in W. oder in Salzlsg. einerseits u. in Serum, Hämoglobin oder in Gewebebrei (von Gehirn, Herz, Leber, Muskel) andererseits, war der Dampfdruck desselben, mittels eines Differentialtensimeters gemessen, im ersten Fall immer höher als im letzten. Während die Dampfdruckkonzentrationskurven für W. und Salzlsg. gerade sind, sind sie für Serum, Hämoglobin und die Eiweiſskörper der Gewebe, namentlich bei höherer Chlf.-Konzentration, gekrümmt, was eine Association anzeigt. Die vergleichende Best. des Dampfdruckes u. Konzentration im Serum und Gehirngewebe und der äth. Extrakte dieser von gleichem Lipoidgehalt zeigt, daſs das Proteïd des Gewebes sich mit dem Anästhetikum verbindet; der von den Lipoiden aufgenommene Teil der Anästhetika tritt für die anästhetische Wrkg. nach Vff. nicht in Aktion. Der Einfluſs des Chlf.-Zusatzes auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes bestätigt ebenfalls die bei der Best. der

Löslichkeit und des Dampfdrucks gewonnenen Ergebnisse. — Leitfähigkeitsbestst. nach Zusatz von Chlf. zeigen, dafs die Verb. des Anästetikums mit dem Proteïd mit einem Freiwerden von Elektrolyten verknüpft ist. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 86—102. 6/1. [23/11.* 1905.] Liverpool. Univ.) Rona.

Benjamin Moore, Herbert E. Roaf u. Eduard Whitley, *Über die Wirkung von Alkalien und Säuren und der basischen und sauren Salze auf die Zellteilung der befruchteten Eier von Echinus esculentus. — Eine Studie in Bezug auf die Ursache der bösartigen Geschwülste.* Die extremen Grenzen des Mediums in der Änderung der H- und OH-Ionen, innerhalb welcher das Wachstum der Zellen möglich wird, ist sehr eng. Zusatz von 0,0015 Mol. NaOH oder 0,001 Mol. HCl zum normalen Seewasser hindert jede Zellteilung. Leichte Vermehrung der Alkalinität des Mediums fördert, im Gegensatz zur Ansäuerung, die Zellteilung, gleichzeitig tritt Unregelmäfsigkeit in Gröfse und Form der Zellen ein. Die aufserdem beobachtete unregelmäfsige Zellteilung und Auftreten mehrkerniger Zellen sind ähnlich denen die bei dem Wachstum pathologischer Gewächse beobachtet werden (vgl. Proc. Royal Soc. London **76**. Serie B. 138; C. **1905**. II. 152). (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 102—36. 6/1.) Rona.

J. N. Langley, *Über die Reaktion der Zellen und der Nervenendigungen auf gewisse Gifte, namentlich mit Rücksicht auf die Reaktion des quergestreiften Muskels auf Nikotin und auf Curare.* Nikotin ruft in gewissen Muskeln der Vögel verlängerte Kontraktion hervor. Auch nach Durchschneidung der den Muskel versorgenden Nerven wie nach Lähmung derselben durch Nikotin oder Curare erhält man Muskelkontraktion. Durch die Injektion einer genügenden Menge Curare wird die durch Nikotin hervorgerufene Kontraktion vermindert; die beiden Gifte sind in ihrer Wrkg. auf den Muskel Antagonisten. Degeneration der zu den Muskeln gehörigen Nerven ändert nichts an deren Wrkg. Aus den Verss. ergibt sich, dafs Nikotin u. Curare nicht auf die Nervenendigungen, sondern auf den Muskel selbst wirken, und zwar nicht direkt auf die kontraktile Substanz, sondern auf andere Stoffe im Muskel, die Vf. „receptive substance“ (Empfangssubstanz) nennt. Wie Vf. des näheren ausführt, liegen ähnliche Verhältnisse nicht nur bei den quergestreiften Muskelfasern, sondern auch bei anderen Zellarten vor, und wahrscheinlich übt die gröfsere Zahl der Stoffe ihre Wrkg. nicht, wie angenommen, auf die Nervenendigungen, sondern auf die „receptive substance“ aus. (Journ. of Physiology **33**. 374 bis 413. 30/12. 1905. Cambridge. Physiolog. Lab. d. Univ.) Rona.

H. K. Anderson, *Lähmung des unwillkürlichen Muskels. III. Teil. Über die Wirkung von Pilocarpin, Physostigmin und Atropin auf die gelähmte Iris.* Nach Durchschneidung des Oculomotorius innerhalb des Schädels ruft Pilocarpin stärkere, Physostigmin schwächere Zusammenziehung der gelähmten Iris hervor, als an der normalen. Nach Durchschneidung der kurzen Ciliarnerven mit Degeneration rief Pilocarpin eine erhöhte u. abnorm verlängerte Kontraktion des entnervten Sphincters hervor, während Physostigmin ohne Wirkung war. Nach unvollständiger Degeneration des Oculomotorius ist Physostigmin, im Gegensatz zu Pilocarpin, befähigt, den Lichtreflex herzustellen. Einige Wochen oder Monate nach Entfernung des Ciliarganglions u. der Ciliarnerven beginnt der entnervte Sphincter wieder auf Physostigmin zu reagieren. (Journ. of Physiology **33**. 414—38. 30/12. 1905. Cambridge. Physiolog. Lab.) Rona.

Richard Rhodius und **Walther Straub**, *Studien über die Muskarinwirkung am Froschherzen bei erhaltenem Kreislauf, besonders über die Natur des Tetanus des*

Herzens im Muskarinzustand und die der negativ inotropen Wirkung auf die Herzmuskelzuckung. Vff. verfolgten den Verlauf der Vergiftung mit Muskarin bei natürlicher Verteilung des Giftes auf dem Wege der Resorption unter beständiger graphischer Registrierung der Kardiogramme. Eintritt der Muskarinwrkg. ist an ein gewisses Optimum der Resorptionsgeschwindigkeit geknüpft. — Dosen Curarin oder Äther, welche die Reflexe noch nicht völlig aufheben, hindern bereits das Auftreten typischer Muskarinwrkg. am Herzen. — Eben aufgetretene Muskarinwrkg. kann durch rasche Ätherinhalation zum Verschwinden gebracht werden. Die Hauptergebnisse der Unterss. sind, daſs bei der Muskarinwrkg. die Frequenz der Herzreize herabgesetzt und gleichzeitig Ventrikel- u. Vorhofsmuskel unter Bedingungen „der Treppe" geraten. Die Treppenkurven, niedrige Kurven eines extrem langsamen Rhythmus von gestreckter Form, entstehen durch Wrkg. des Muskarins auf die Muskulatur selbst. (PFLÜGERs Arch. **110**. 492—512. 15/12. 1905. Pharmak. Inst. d. Univ. Leipzig und Marburg a. L.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Slator, *Studien über Gärung. Die chemische Dynamik der alkoholischen Hefegärung.* Die Hauptresultate der vorliegenden Unters. sind folgende. Die durch die CO_2-Entw. hervorgerufene Veränderung des Druckes liefert eine bequeme und empfindliche Methode zum Messen der Geschwindigkeit. Der Betrag der Dextrosegärung ist in weiten Grenzen proportional der Hefekonzentration. Der Betrag der Gärung ist, aufser in sehr verd. Lgg., fast unabhängig von der Zuckerkonzentration. Niemals ist die Geschwindigkeit der Zuckerkonzentration proportional. Die Rk. ist daher in Bezug auf den Zucker nicht eine Rk. erster Ordnung. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist grofs und schwankt mit der Temperatur $V_{15} : V_5 = 5{,}6$. $V_{40} : V_{30} = 1{,}6$. Der Temperaturquotient für 5° bildet zwischen 5 und 40° eine Zahlenreihe, die für das Enzym *Zymase* charakteristisch zu sein scheint. Die Anfangsbeträge der Gärung für *Dextrose*, *Lävulose*, *Saccharose* und *Maltose* stehen im Verhältnis 1 : 0,92 : 1,05 : 0,9. Der Temperaturkoeffizient für die durch „Gifte" verhinderte Rk. ist derselbe, wie bei der ursprünglichen Rk. Es ist unwahrscheinlich, daſs kleine Zuckermengen bei der Vergärung intermediär Milchsäure liefern. Die Resultate zeigen, daſs die gemessene Rk. die langsame Zers. einer durch Einw. von Enzym auf den Zucker entstehenden Verb. darstellt. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 304—5. 4/1.) POSNER.

Georges Jacquemin, *Verfahren zur Akklimatisation von Brennereihefe an verhältnismäfsig grofsen Dosen von antiseptischen Salzen oder Säuren (Kupfersalze oder ein Gemenge von Ameisensäure und Kieselfluorwasserstoffsäure) und die Verwendung dieser Hefe im praktischen Betriebe.* Durch die Behandlung mit Cu-Salzen (namentlich Sulfat u. Acetat), und mit Gemengen von Ameisensäure u. Kieselfluorwasserstoffsäure will Vf. (nach alten französischen Patenten Nr. 2238 und 307950) eine Hefe herstellen, welche bei hoher u. niedriger Dichtigkeit, bei hohem u. geringem Säure- u. Alkoholgehalt der Gärfl. von gleicher Wrkg. ist. Die Cu-Salze können wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften sowohl für die Gärung von Maischen und Würzen beliebiger Art aus zucker- oder stärkehaltigem Material, als auch bei der Verzuckerung oder selbst bei der Malzbereitung Anwendung finden. Auch zum Waschen u. Reinigen von Bottichen, Leitungen etc. können die Antiseptika dienen.

Das Gemisch von Kieselfluorwasserstoffsäure u. Ameisensäure hat eine bedeutend stärkere antiseptische Wrkg., als jede der beiden SS. für sich allein. Diese Eigenschaft des Säuregemisches verwertet Vf. für die Vergärung von Brennerei-

maische in der Weise, daſs er dazu eine an dieses Gemisch akklimatisierte Hefe verwendet. Man gewöhnt sie an sehr hohe Dosen des antiseptischen Gemisches, und zwar an 1 g Ameisensäure + 2 g Kieselfluorwasserstoffsäure. Die in einer Betriebsmaische zu verwendende wirksame Menge des Gemisches ist sehr verschieden, im Mittel beträgt sie 0,2 g. Die akklimatisierte Hefe wird in beiden Fällen in einem System von Hefegefäſsen weitergezüchtet. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **28**. 451. 30/11. 1905.) PROSKAUER.

W. Benecke, *Über Bacillus chitinivorus, einen Chitin zersetzenden Spaltpils.* Unterss. des Vfs. ergaben, daſs im Meere Mikroorganismen vorkommen, die bei alleiniger Zufuhr von Chitin und Nährsalzen üppig gedeihen und das Chitin in Verbb. überführen, auf deren Kosten zunächst andere saprophytische, sodann assimilierende Wesen (Diatomeen und Chlamydomonaden) leben können. Es gelang, den chitinzersetzenden Bacillus auf Nähragar, der 1½% Gelose, je 0,03% Dikaliumphosphat und Magnesiumsulfat und 1½% NaCl, aufserdem fein zerriebenes Chitin enthielt, in Reinkulturen zu züchten. Nach seinen Eigenschaften ist der Spaltpilz in die Gattung Bacillus Migula zu stellen. Der „Bacillus chitinivorus" vermag bei Ggw. von organischen SS. oder Pepton Nitrat zu Nitrit zu reduzieren. (Botanische Zeitung **1905**. Abt. I. 227—43; Naturw. Rundsch. **21**. 7—9.) RONA.

Daniel Konrádi, *Typhusbacillen in der Milch.* Vf. konnte in Handelsmilch Typhusbacillen nachweisen, wodurch sich die von ihm geschilderten Typhusepidemien in einigen ungarischen Orten erklären lieſsen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **40**. 31—37. 24/11. 1905. Kolosvár. Inst. f. allgem. Pathol. u. Therap. der Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Guglielminetti, *Respiratorischer Apparat zur Erforschung von mit irrespirablen Gasen erfüllten Medien.* Der App. von 13 kg Gesamtgewicht besteht aufser der hermetisch dem Kopf anschlieſsenden Maske aus einer Vorrichtung zur Absorption der CO_2 der ausgeatmeten Luft, die wieder in die Maske zurücktritt, nachdem ihr automatisch aus einem Behälter jede Minute 2 l Sauerstoff beigemischt worden sind. Der App. erlaubt, 2 Stdn. in einer mit irrespirablen Gasen erfüllten Umgebung zu arbeiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 60—63. [2/1.*].) RONA.

Oskar Peschke, *Ventilation mit Druckluft in Bergwerken.* Vf. behandelt die betriebstechn. Vorteile u. Nachteile der kontinuierlichen Bewetterung der Arbeitsräume. Zu letzteren gehören hygienische, die Luftverunreinigung betreffende, z. B. Zerstäubung von Öl, namentlich zu Zeiten reichlicher Schmierung, unangenehmer, fauliger Geruch, wahrscheinlich herrührend von der Fäulnis der organ. Stoffe des Dichtungsmaterials. Als Abhilfemittel wird die Anbringung von Sammeltöpfen an geeigneten Stellen der Rohrleitung empfohlen. Es kommen auch Ölentzündungen in Druckluftanlagen vor, die aber nur bei einstufigen Kompressoren möglich sind. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **53**. 644—45. 9/12. 1905.) PROSKAUER.

A. Müntz, *Milchpulver (Trockenmilch), seine Bedeutung in landwirtschaftlicher und sozialer Hinsicht.* Vf. bespricht zuerst im allgemeinen die wirtschaftliche Bedeutung der Lsg. des Problems, Magermilch in eine pulvrige, haltbare M. von unveränderter Verdaulichkeit überzuführen. Zurzeit ist das Verf. JUST-HATMACHER der Lsg. des Problems am nächsten gekommen. Bei diesem Verf. wird Milch

regenförmig auf rotierende, erhitzte Zylinder fallen gelassen und ihr W. bei 115° fast momentan verdampft. Der auf dem Zylinder verbleibende Rückstand wird abgestrichen, fällt aufserordentlich leicht auseinander, und es genügt, die M. durch ein Sieb zu reiben, um ein vollständig homogenes Pulver zu erhalten. Das Pulver ist in seiner Verdaulichkeit unverändert, wie durch Verdauungsverss. an Kindern selbst erwiesen wurde, es ist völlig keimfrei. (Milch-Ztg. **34**. 634—38. 30/12. 1905.) Woy.

O. Sachs, *Über das Gelbfärben der Speisefette.* Vf. vertritt die Ansicht (vergl. Pollatschek, S. 151, der Ref.), dafs nur Kunstprodd. mit butterähnlichem Aussehen und butterähnlichen Eigenschaften (Naturbutterimitationen) unter das Magarinegesetz fallen. Gelbgefärbte Kokosnufsbutter kann dagegen nach Vf. nicht dem Margarinegesetz unterliegen, da die Kokosnufsbutter auch durch Gelbfärbung ihre charakteristischen Eigenschaften nicht verliert und selbst nach dem Verarbeiten in der Knetmaschine immer ein Naturprod. bleibt, ohne ein butterähnliches Kunstprod. zu werden. Bei deutlicher Deklarierung der Gelbfärbung und der Knetung der Kokosnufsbutter wird der Konsument stets wissen, was er erhält. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 11. Januar.) Roth-Breslau.

Ludwig Graf, *Konservierung des Kaffees mit Harzen.* Im Anschlufs an die Mitteilung von Utz (S. 260) äufsert sich Vf. über die Art, wie sich die Glasierung des Kaffees mit Harzen eingeführt hat. Nach seiner Meinung bezweckt die Glasur nur, minderwertigen Kaffeesorten ein besseres Äufsere zu geben, da gute Kaffeesorten auch jetzt noch unglasiert gelassen werden. Die Verwendung von Kolophonium an Stelle von Schellack sollte unter keinen Umständen gut geheifsen werden. (Chem.-Ztg. **29**. 1312. 23/12. [16/12.] 1905. München.) Woy.

E. I. Van Itallie, *Untersuchung eines Zuckersaftes.* Nach den Verss. des Vf. ist der von einer deutschen Zuckerfabrik unter dem Namen „Fruchtzucker" oder „flüssiger Fruchtzucker" in den Handel gebrachte, zum Konservieren von Früchten und Bereiten von fufsen Speisen und Getränken dienende Fruchtsaft nichts anderes als eine unvollkommen invertierte Auflösung von ca. 71% Saccharose. (Pharmaceutisch Weekblad **42**. 1045—47. 16/12. [Nov.] 1905. Leiden.) Leimbach.

P. Köpcke, *Über den Eisengehalt der natürlichen Handelszitronensäfte.* Die natürlichen Zitronensäfte des Handels zeigen eine gelbe bis gelbbraune Färbung, während selbstgepreifste und durch reines Filterpapier filtrierte Säfte nur schwach gelblich gefärbt sind. Obige Gelbfärbung wird durch Lösen von Eisen aus dem Filtermaterial, wie Speckstein, Kieselgur bewirkt. Der Eisengehalt des Zitronensaftes veranlafst dann aber die von Küttner und Ulrich zur Erkennung echten Zitronensaftes vorgeschlagene Rk. (Pharm. Centr.-H. **46**. 974—75. 28/12. 1905.) Woy.

J. Beddall Smith, *Verfälschung von Safran.* Zwei Safranproben waren mit Rochellesalz verfälscht, in dessen Lsg. der Safran offenbar getaucht worden war, um nach dem Trocknen wieder oberflächlich abgewaschen zu werden. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 867. 23/12. 1905.) Leimbach.

Pharmazeutische Chemie.

William Duncan, *Eisenchlorid in Mixturen.* Die Unverträglichkeiten von Eisenchlorid mit leicht oxydierbaren Körpern, wie Alkalijodiden, wird dadurch

nicht gehoben, daſs man es mit Kaliumcitrat in W. auflöst. Nach der Gleichung: $Fe_2Cl_6 + 2K_3C_6H_5O_7 + 2H_2O = 2K_2FeO,C_6H_5O_7 + 2KCl + 4HCl$ setzen sich Eisenchlorid und das Citrat um, und in Wirklichkeit hat man nur eine Lsg. von Kaliumferricitrat, KCl u. freier Citronensäure, die keine reduzierende Wrkg. mehr äuſsern. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 861—62. 23/12. [20/12.*] 1905. Edinburgh.)
LEIMBACH.

Stefania Maddalena Pozzo, *Eine therapeutisch wenig bekannte, chemische Unvereinbarkeit.* In einem seiner pharmazeutischen Bücher macht E. POLLACCI die Bemerkung, daſs $FeCl_3$ in Sirupen rasch zu $FeCl_2$ reduziert wird und dann keine blutstillenden Eigenschaften mehr zeigt. In der Literatur fand Vf. diesbezügliche ähnliche Beobachtungen von HÉRISSEY, der in der Sitzung der pharmazeutischen Gesellschaft zu Paris vom 7. August 1896 die Reduktion von $FeCl_3$ auſser auf die organischen Substanzen auch auf den Einfluſs des Lichtes zurückführt. Bei ähnlichen Verss. mit reinen 2%ig. $FeCl_3$-Lsgg. mit u. ohne Ggw. von Zucker in verschieden gefärbten Flaschen, die dem Lichte mehr oder weniger ausgesetzt, bezw. lichtgeschützt verschlossen und unverschlossen aufbewahrt wurden, konnte Vf. die Ergebnisse der Verss. von HÉRISSEY bestätigen. Das Licht wirkt allein schon reduzierend auf $FeCl_3$, aber weit stärker bei Ggw. von Zucker, der allein ebenfalls nur in geringem Grade wirkt. Jedenfalls wird sich für die pharmazeutische Praxis empfehlen, $FeCl_3$-Lsgg. in gelben Gläsern und möglichst dunkel ohne Zuckerzusatz aufzubewahren, um eine Reduktion zu verhindern. (Giorn. Farm. Chim. **54**. 530 bis 535. 15/12. [Sept.-Okt.] 1905. Turin.) ROTH-Breslau.

Joseph Tait, *Eine unmögliche Chininmischung* ist die Mischung von Chininsulfat mit verd. H_2SO_4 und Kaliumjodid in wss. Lsg. wegen der leichten Oxydierbarkeit des Jodkaliums durch den in W. gelösten Sauerstoff und den Sauerstoff der Luft. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 863. 23/12. [20/12.*] 1905. Edinburgh.)
LEIMBACH.

J. Gadamer, *Über den Nachweis von halbdenaturiertem Spiritus in Spiritus Formicarum.* In der kürzlich (Apoth.-Ztg. **20**. 807; C. **1905**. II. 1461) veröffentlichten Abhandlung über den Nachweis von halbdenaturiertem Spiritus in pharmazeutischen Präparaten hatte Vf. gezeigt, daſs der Ameisenspiritus eine Ausnahmestellung einnimmt, insofern, als der Nachweis von Aceton und Methylalkohol in dem Präparat auf chemischem Wege nicht erbracht werden konnte. Die Vermutung, daſs hier eine Verwechslung mit n. Ameisenspiritus vorlag, hat sich inzwischen bestätigt, denn ein selbst aus denaturiertem A. hergestellter Ameisenspiritus gab auch nach 5 Monate langem Stehen die Aceton- und Holzgeistrk. mit der gleichen Schärfe, wie kurz nach seiner Herst. Da aber das angeblich aus denaturiertem A. dargestellte Präparat nach vorausgegangener Neutralisation einen A. überdestillieren lieſs, der einen dem denaturierten A. entsprechenden Kp. 77,44° (anstatt 77,65°) zeigte, so erschien es damals dem Vf. nicht ausgeschlossen zu sein, daſs dennoch ein mit denaturiertem A. hergestelltes Präparat vorläge. Wie nun diesbezügliche Verss. ergeben haben, scheint die Ggw. von Ameisensäureäthylester Einfluſs auf den Kp. des A. zu haben, doch bleiben die Abweichungen z. T. noch sehr groſs, so daſs noch andere Einflüsse unbekannter Art mitwirken müssen. (Apoth.-Ztg. **20**. 1044. 30/12. 1905. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Butipyrinum* ist identisch mit Trigemin, einer Verb. des Pyramidons mit Butylchloralhydrat. — *Candol* ist ein besonders reines und diastasereiches Malzextrakt. — *Nucleogen* ist „nukleïnsaures Arseneisen". — *Phagocytin* ist nukleïnsaures Na in Form einer sterilen, gebrauchsfertigen Lsg. — *Leprine* wird eine dem Tuberkulin entsprechende Glycerin-

emulsion aus Kulturen des Bacillus Hansen genannt, die gegen Lepra Anwendung finden soll. — *Santyl* ist der neutrale Salicylester des Santalols, eine fast geruch- und geschmacklose Fl. ohne Reizwrkg. — *Protosal* wird der Salicylsäureglycerinformalester des DRP. Nr. 163518 (C. **1905**. II. 1476) genannt. — *Jodoglycin*, ein amerikanisches Präparat von salbenartiger Konsistenz, soll in der Hauptsache aus Kaolin, Jod und Glycerin bestehen. — *Proponal* ist eine Bezeichnung für Dipropylbarbitursäure, farblose, schwach bitter schmeckende Kristallm., F. 145° (korr.), l. in 70 Teilen sd., 1640 Teilen k. W.; ist ein noch stärkeres Schlafmittel als das Veronal. — *Acetysal* ist Acetylsalicylsäure. — *Apicin* enthält als wirksamen Bestandteil Calcium phosphoro-guajacolicum. — *Dolonephran* heifst ein Alypin und Suprarenin enthaltendes Anästhetikum. — *Zymphen* ist m-oxycyanzimtsaures Na, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot COONa$, gelbliche, tafelförmige, in W. und A. ll. Kristalle; soll vornehmlich bei Magenkrankheiten Anwendung finden. (Pharm. Zeitung **50**. 962. 15/11. 1010. 2/12. 1045. 13/12. 1077. 23/12. 1098. 30/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

L. Grimbert, *Phosphathaltiger Jodtanninwein.* Die vom Vf. abgeänderte Vorschrift zur Herst. des phosphathaltigen Jodtanninweins lautet: Man löst 2 g Jod und 2 g Tannin in 20 g 95 %ig. A., gieſst diese Lsg. in 860 g Malagawein, in dem man zuvor 20 g Monocalciumphosphat gel. hat, gibt 100 g Zuckersirup hinzu, läſst 3 Tage absetzen und filtriert. 20 g dieses Weines enthalten 0,04 g Jod und 0,4 g Calciumphosphat. Der mit dem doppelten Vol. W. verd. Wein darf Stärkekleister nicht bläuen. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 14—15. 1/1.) DÜSTERBEHN.

C. G. Santesson, *Einige Bemerkungen über die Wirkungsintensität der Semina und der Tinctura strophanti aus schwedischen Apotheken.* (Nach Verss. von **F. Björn** und **E. Weisner**.) Unter den Signaturen Semen strophanti u. Tinctura strophanti kamen in verschiedenen Stockholmer Apotheken Proben vor, deren Wirkungsintensität sich wie 1 : 4 bis 4 : 5 verhielten. Die mit konz. H_2SO_4 dunkelgrün reagierenden Drogenproben oder die aus solchen bereiteten Tinkturen wirkten immer stärker als die übrigen. Die erwähnte Farbenrk. ist sehr zweckmäſsig u. muſs vom Arzneibuch aufrecht erhalten werden. — Vergleicht man die mittleren Letalgaben, die mit demselben Präparat an ganzen Fröschen u. an isolierten Herzen gewonnen worden sind, untereinander, so kommen im ganzen recht übereinstimmende Werte heraus. Daraus läſst sich vermuten, daſs das Gift in den beiden Versuchsarten dadurch wirkt, daſs es sich im Herzen allmählich anhäuft. In etwa 27 % sämtlicher Verss. kam eine meistens nicht bedeutende Steigerung der Pulsfrequenz nach Zufuhr der Strophantuspräparate vor, die wahrscheinlich als eine direkte Herzwrkg. des betreffenden *Strophantins* aufzufassen war. (Skand. Arch. Phys. **17**. 389—413. 20/12. [10/7.] 1905. Stockholm. Pharmakolog. Abt. d. Carolinischen Inst.) RONA.

C. Wulff, *Natrium arsenicicum.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **19**. 1010; C. **1905**. I. 553). Vf. erörtert eingehend die Darst. und Eigenschaften des Dinatriumarseniats. Zur Darst. des Salzes $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, das für arzneiliche Zwecke allein in Betracht kommt, kann man ein Gemisch von 100 Teilen As_2O_3, 85 Teilen $NaNO_3$ und 55 Teilen Na_2CO_3 in einem bedeckten Tiegel langsam bis zur Rotglut erhitzen, die Schm. in 350 Teilen sd. W. lösen und die Lsg. kristallisieren lassen. Ein zweiter Weg besteht darin, 30 g As_2O_3 zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später in der Wärme mit 35 g HNO_3, D. 1,4, zu behandeln, bis Lsg. erfolgt ist, diese einmal aufzukochen, die Fl. zur Trockene zu dampfen, den Rückstand in ca. 70 g w. W. zu lösen, die Lsg. mit Na_2CO_3 schwach alkal. zu machen und kristallisieren zu lassen. Das Dinatriumarseniat kristallisiert oberhalb 8° mit 7, unterhalb 8° mit 12 Mol. Kristallw.; die Kristallisation erfolgt also am besten zwischen 15 und 20°. Unter n. Luft- u.

Temperaturverhältnissen ist das Salz $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ völlig beständig, es schm. bei 57° in seinem Kristallw., beginnt bei 30° zu verwittern, verliert sein Kristallw. bereits in gelinder Wärme vollständig und geht oberhalb 170°, rasch bei 180° in Pyroarseniat über. Am besten trocknet man das Salz bei 40—45° und erhitzt es dann noch kurze Zeit auf 120°. Das Salz + $7H_2O$ ist l. in 1,64 Teilen W. von 15°, sll. in sd. W., l. in etwa 9000 Teilen A. von 90%. — Da das wasserfreie Salz stark hygroskopisch, das Salz + $7H_2O$ aber unter n. Verhältnissen beständig ist, so zieht Vf. letzteres für die Pharmazie vor. Die Best. des As-Gehaltes erfolgt am besten durch $^1/_{10}$-n. Jodlsg. nach vorausgegangener Reduktion der Arsensäure durch SO_2 zu arseniger Säure. (Apoth.-Ztg. **20**. 1025—29. 23/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Siedentopf, *Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen.* Vf. hat früher mit ZSIGMONDY zusammen die Färbung der Goldrubingläser mittels des Ultramikroskops untersucht (Ann. der Physik [4] **10**. 1. 1903) und wendet das Verf. nunmehr auf natürlich und künstlich gefärbtes Steinsalz an. Das natürlich gefärbte NaCl ist meist blau, die künstliche Färbung kann additiv durch Zuführung von Alkalimetall oder subtraktiv mittels Cl-Entziehung durch Ionisation erfolgen. Vf. arbeitet additiv mit vollkommen klaren u. wasserfreien Stücken Steinsalz, die in einer mit verd. H_2 gefüllten, abgeschlossenen Röhre bei 590, bezw. 680° mit K-, bezw. Na-Dampf behandelt werden. In der Nähe der Kpp. der Metalle geht die Anfärbung rasch vor sich. Zur ultramkr. Unters. werden die Stücke gereinigt, hochpoliert und durch aufgekittete Deckgläschen geschützt. Die Stücke sind gelb, braun, grün, auch blau gefärbt; durch Erhitzen in freier Flamme werden sie in der Nähe des Kp. des Metalls schnell durch Herausdest. von Metall blau, violettrot, gelblich und schließlich farblos. — Es ist die Vermutung ausgesprochen, daß alle Färbungen, künstliche und natürliche, auf demselben Agens beruhen. Möglicherweise ist die natürliche Färbung eine Folge von sehr starken radioaktiven Emanationen bei oder nach der Abscheidung des NaCl, von denen sich allerdings keine Spuren mehr finden. Bei der Empfindlichkeit der Färbungen gegen Feuchtigkeit etc. ist es wahrscheinlich, daß die Lager früher weit stärker durchgefärbt waren.

Nach der ultramkr. Unters. ist das gemeinsame Agens der Färbungen wahrscheinlich in den Spalten abgeschiedenes, kristallinisches Na- oder K-Metall. Stücke, die vor der Behandlung optisch leer erscheinen, zeigen hernach den Lichtkegel. Durch die M. sind färbende Teilchen als Pigment ganz unregelmäßig verteilt, die ein für ihre Kleinheit beträchtlichen Metallglanz zeigen. Sie scheinen nicht größer als 0,4 μ zu sein; die Farbe ist von der Größe unabhängig. Die Verteilung muß unregelmäßig sein, da sie von der Zahl und Struktur der Spalten u. Löcher im Kristall abhängt. Vielleicht schützt eine molekulare Haut von Chlorid das Metall vor der Einw. von Agenzien wie Chlor. Die zartgelben NaCl-Kristalle scheinen optisch leer zu sein, werden aber optisch getrübt und blau gefärbt beim schwachen Erhitzen, wobei die kleinen Metallteilchen zu größeren zusammenlaufen. Bei stärkerem Erhitzen destillieren die Tröpfchen wieder auseinander. Die blauen NaCl-Stücke sind unter dem Ultramkr. rostbraun durchgefärbt, analog der blauen Färbung des Saphiringlases durch rostbraune Au-Teilchen. Eine scharfe Absorption der D-Linie ist bei einer spektralen Unters. nicht wahrzunehmen; das Absorptionsgebiet ist nach beiden Seiten hin verbreitert. Bezüglich der weiteren optischen Angaben sei auf das Original verwiesen. Das optische Verhalten der Teilchen weicht von den optisch-homogenen Kugeln stark ab; die Teilchen werden

— der Form der Kristallplatten entsprechend — nadel- oder blättchenförmig sein. Ähnliche Farben und Farbenumschläge wie der Vf. hat WOOD an Häuten von reinem Na-Metall, die im Vakuum hergestellt waren, beobachtet. Die Differenz im Brechungsexponenten zwischen NaCl und Eingelagertem ist gröfser, als bei Annahme von Subchloriden zulässig wäre. Subchlorid müfste, um die mannigfaltigen Erscheinungen zu erklären, in vielen Modifikationen auftreten können und optisch ähnliche Eigenschaften haben wie Metall. Die gleiche Wrkg. von Na- und K-Dampf erklärt sich am einfachsten durch Einlagerung von Metallteilchen. Überdies sind kolloidale blaue oder blauviolette Lsgg. von K und Na dargestellt. Da das NaCl die Becquerellstrahlen stark absorbiert, kann die natürliche Färbung durch Ionisierung auch durch allmählich kumulierende Wrkg. schwacher Strahlung entstanden sein. (Physikalische Ztschr. **6**. 855—66. 1/12. [26/9.*] 1905. Jena-Meran.) W. A. ROTH-Berlin.

D. A. Macalister, *Über Zinn und Turmalin.* Zinnstein kommt selten ohne Turmalin vor, aber nicht umgekehrt, daher sind die Turmalin erzeugenden Verhältnisse häufiger gegeben als die für Zinnstein. Das Bortrioxyd begleitet vielfach die vulkanische Tätigkeit und hat sicher bei der Umwandlung der Feldspäte und Glimmer kristallinischer Gesteine eine grofse Rolle gespielt. Der Vergleich der Formeln des Turmalins und Feldspats ergibt einen Verlust an Natron, das für sich auf Zinn einwirken kann, bei der Turmalinbildung. Der Borsäureüberschufs über die für die Turmalinbildung nötige Menge wird mit dem Natron meta- u. pyroborsaures Natrium bilden, wovon ersteres mit fein verteiltem Zinnerz Natriummetastannat u. Borax geben könnte. Sodann könnte das l. Metastannat ausgelaugt und Zinnoxyd unter Neubildung von Natriummetaborat gefällt werden. Den Grundsätzen der Abkühlung von Lsgg. zufolge würde wahrscheinlich die B. von Zinnstein bei einer bestimmten Abkühlungsstufe am schnellsten vor sich gehen. (Quart. Journ. Geol. Soc. **59**. 53; Geol. Mag. **10**. 46; Z. f. Kristall. **41**. 396. 8/12. 1905. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. Hutchinson, *Chemische Zusammensetzung und optische Eigenschaften des Chalybits aus Cornwall.* In neuerer Zeit wurden auf den Gruben in der Nähe von Camborne 5—10 mm grofse, oktaederähnliche Kristalle gefunden. $D^{16,9}$. 3,938 und $D^{17,1}$. 3,936. Zus. 61,08 FeO, 1,12 MnO, 0,10 CaO, 0,13 MgO, 38,19 CO_2. Wegen der optischen Eigenschaften siehe das Original oder HINTZES Referat. (Min. Mag. and Journ. of the Min. Soc. London **13**. 209—16; Z. f. Kristall. **41**. 408—9. 8/12. 1905. Cambridge. Ref. HINTZE.) ETZOLD.

Pierre Weiss u. **J. Kunz**, *Thermische Variation der Magnetisierung des Pyrrhotins.* (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20**. 621—49. 15/12. — C. **1905**. II. 644.) SACKUR.

Ananda K. Coomáraswámy, *Thorianit.* Der Thorianit mit 76% Thorerde u. 12% Uranoxyden wurde von DUNSTAN u. BLAKE (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie B. 253—65; C. **1905**. II. 568) als neu erkannt, Vf. gibt genauere Aufschlüsse über V. und Begleiter. Die Lagerstätten befinden sich sämtlich in oder nahe dem Bett des Kuda-Pandy-oya, einem Flüfschen in der Provinz Sabaragamuwa auf Ceylon. Das Mineral bildet, begleitet von Ilmenit und Zirkon, schwarze, reguläre Kristalle, die sich an sekundärer Stätte befinden. Einige Kristalle wurden in situ in einem Pegmatitgang von Ambalawa Estate, Gampola, gefunden. Die Aussichten auf fernere Funde bezeichnet Vf. als günstig. (Spolia Zeylanica **2**. Part VI. 57 bis 60; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 355—56. 30/12. 1905. Ref. BAUER.) HAZARD.

Arthur L. Day u. **E. T. Allen**, *Der Isomorphismus und die thermischen Eigen-*

schaften der Feldspate. (Z. f. physik. Ch. **54**. 1—54. — C. **1905**. I. 952; II. 1687 bis 1688.) ETZOLD.

J. G. Goodchild, *Über einige Pseudomorphosen nach einem Kalknatronfeldspat.* Pseudomorphosen einer saussuritähnlichen Substanz, welche scheinbar aus Kristallen eines basischen, in einem bei Dreghorn in Ayrshire vorkommenden Eruptivgestein befindlichen Labradorits entstanden sind, bestehen aus: Unl. in HCl: 37,44 SiO_2, 29,62 Al_2O_3, Spur Fe_2O_3, 1,62 CaO, Spur MgO; l. in HCl: 0,86 SiO_2, 2,11 $FeCO_3$, 11,46 $CaCO_3$, 1,74 Na_2O (?), 15,21 H_2O. D. 2,44. Die Kristalle sind tafelförmig mit rhomboidalem Umrifs. Vf. nimmt an, dafs die Zers. des Gesteins durch Meereswasser hervorgebracht worden ist, weil die Fe- u. Mg-haltige Grundmasse eher als die Feldspäte angegriffen worden ist. (Trans. Geol. Soc. Edinburgh **8**. 51—56; Z. f. Kristall. **41**. 402. 8/12. 1905. Edinburgh. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

C. Anderson, *Über ein mit Montmorillonit verwandtes Mineral von Exeter, New-Süd-Wales.* Amorphes, toniges, gallertartiges Material, frisch von blafsroter Farbe, aber verbleichend, aus einem Eisenbahndurchstich zu Exeter, zwischen Goulburn und Sydney. Bruch muschelig bis uneben, fettig und durchscheinend, sehr weich, etwas an der Zunge klebend, mit erdigem Geruch, nicht plastisch, ein wenig von SS. angreifbar. Wasserverlust (über H_2SO_4) 10,74%, (zu 100° C.) noch 1,16. Analyse: H_2O (100°) 11,90, H_2O (Glühen) 12,54, SiO_2 52,72, Al_2O_3 21,28, Fe_2O_3 0,87, MgO Spur, CaO 1,44, Alkalien Spuren, Summe 100,75. (Records Australian Museum **5**. 67—68; Z. f. Kristall. **41**. 406. 8/12. 1905. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Joseph Stěp u. **F. Becke**, *Das Vorkommen des Uranpecherzes zu St. Joachimsthal.* Die Joachimsthaler Erzgänge gehören dem Glimmerschiefer an, der im Westen vom Eibenstocker Granitmassiv abgeschnitten wird und von demselben kontaktmetamorph beeinflufst worden ist. Die Glimmerschiefer zerfallen in helle muskovitreiche und dunkle biotitreiche, zum Teil etwas kohlige Varietäten. Letztere beherbergen allein die Erzgänge und bilden wieder zwei extreme Modifikationen: milde, quarzarme, glimmerreiche Schiefer, deren Biotit in der Nähe der Gänge fast völlig zersetzt ist, und harte, hellgraue, kurzklüftige Schiefer mit wenig Glimmer und viel Quarz, die gewöhnlich ärmer sind als die milden. Die Erzgänge sind teils Morgen-, teils Nordgänge. Letztere allein haben Uranerze geliefert, allesamt sind sie jünger als der Granit mit seinen porphyrischen Nachschüben, aber älter als die Basalte. Das ursprüngliche Uranmineral ist überall das Uranpecherz (Pechblende), die Paragenesis ist stets: 1. Quarz, 2. Uranerz, 3. Dolomit, wobei sich 1. u. 2. überkrusten, 2. u. 3. manchmal wechsellagern. Meist tritt das Uranerz selbständig auf, einzelne Beobachtungen haben aber doch ergeben, dafs es jünger als die Kobalterze, aber älter als die Silbererze ist. In dem zurzeit allein in Abbau befindlichen westlichen Grubenfeld ist der Geistergang besonders wichtig, der reiche Silbererzanbrüche geliefert hat, während in der Tiefe das Uranerz immer mehr zur Alleinherrschaft gelangt. Der Erzreichtum der Gänge wird sowohl durch physikalische wie chemische Einflüsse bedingt: Die allein erzführenden Nordgänge sind an saigeren Stellen reicher als an flachen, reich auch im Schiefer nahe den Salbändern von Porphyrgängen, ferner reich in den Schiefern mit viel Glimmer, namentlich Biotit. Nicht durch derartige chemisch-physikalische Einflüsse erklärbar sind die primären Tiefenunterschiede, zu oberst stellten sich nämlich reiche Silbererze ein, dieselben wurden nach der Tiefe von Kobalt- und Nickelerzen abgelöst und diese noch weiter unten, wenigstens in den Nordgängen und im westlichen Grubenrevier, durch die Uranerze ersetzt. Die B. der Uranerze geschah sicher aus wss. Lsgg., und zwar wahrscheinlich CO_2-haltigen. Das Uran stammt wohl aus der Tiefe. Durch Intrusionen

von Eruptivgesteinen mag zeitweilig eine Verb. zwischen der Lithosphäre mit sehr tiefen Partien des Erdinnern hergestellt worden sein, welche die Herbeifuhr von Elementen mit hohem Atomgewicht ermöglichte. Dafs die Pechblende, und zwar diese allein radioaktiv ist, ist hinreichend bekannt, auffällig ist, dafs die Radioaktivität der einzelnen Schichten des Uranerzes nach aufsen hin zunimmt, dafs sich also der gröfste Radiumgehalt in den letzten Uranausscheidungen konzentriert hat im Gegensatz zu der fraktionierten Kristallisation mit Chlorbarium. (Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien **113**. 585—618. [3/11.* 1904.]; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 350—53; Ref. BAUER.) HAZARD.

F. von Wolff, *Bericht über die Ergebnisse der petrographisch-geologischen Untersuchungen des Quarzporphyrs der Umgegend von Bozen.* Vf. stellt ein Altersprofil des Porphyrsystems auf und gibt kurze Beschreibungen der unterschiedenen, mineralisch wenig abweichenden Glieder. Der gesamte Porphyr wird als demselben Magmaherd entstammender, untermeerisch abgelagerter Felsophyr betrachtet. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 1043—55. [7/12.* 1905.] Berlin.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Nephelinsyenite der Losinseln.* Vf. teilt die von GÜRICH entdeckten, mit 90 und mehr % Feldspat- und Feldspatoidbestandteilen ausgestatteten Nephelinsyenite in solche mit Augit und Hornblende und in solche mit Ägyrin. Letztere zeichnen sich durch ihren Reichtum an Lavenit und Astrophyllit aus. Besonders reich an seltenen, zum Teil wahrscheinlich neuen Mineralien dürften die bis 1 m mächtigen pegmatitisch entwickelten Gänge sein. Aus den Analysen (1. Syenit mit Augit u. Barkevikit von Cassa, 2. Ägyrinsyenit von Ruma, 3. aphanitisches Ganggestein von Cassa) sieht man den Einfluſs der chemischen Zus. auf den Mineralbestand: Das Überwiegen von Albit und Nephelin bei 2., in dem mehr Na_2O enthalten ist, gegenüber dem kalireichen, Orthoklas führenden 1.; den Reichtum an Lavenit bei 2. und im Gegensatz dazu an Sphen und Rinkit bei 1., der der Ti- und Ca-reichere ist, endlich die Augit- und Barkevikitbildung in dem kalk-, magnesia- und eisenoxydulreicheren Gesteine 1. gegenüber 2., in dem der vorwiegende Eisenoxydgehalt zur Ägyrinbildung führt:

	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Cl	Glühverl.
1.	55,95	1,60	—	20,10	0,91	1,98	—	1,20	2,66	5,58	7,60	0,16	2,52
2.	56,10	0,21	0,31	21,80	2,26	0,87	0,58	0,83	0,88	9,85	4,35	0,45	1,66
3.	55,55	0,26	—	23,70	2,27	1,73	0,66	0,93	0,86	8,35	3,92	—	2,64.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 984—88. [11/12.* 1905.].) HAZARD.

W. Petraschek, *Über Gesteine der Brixener Masse und ihre Randbildungen.* Vf. beschreibt den Granitit mit seinen Ausscheidungen (orthoklasfreie oder -arme, orthoklasreiche und diopsidführende), den Tonalitgneifs u. die Kontaktgesteine, die aus dem Quarzphyllit hervorgegangen sind. In dem Granitit (Quarzbiotitmonzonit) ist der vorwiegende Feldspat Oligoklasandesin, dessen Kerne bis zu 60% An, dessen myrmekitische Ränder bis 0% An enthalten können. Der *Myrmekit* ist sowohl im Granitit, wie in den Ausscheidungen häufig. Wo Orthoklas, namentlich aber Mikroperthit an Plagioklas grenzt, tritt in diesem ein scharf begrenzter Saum mit kleinen Quarzeinschlüssen auf, der absetzt, sobald Quarz oder ein anderes Mineral an den Plagioklas tritt. Der Feldspat, an welchem die Quarzkörner liegen, ist stets ein saures Glied, meist ein Oligoklas. Als äufserste Zone tritt dann ein quarzfreier Saum auf, der fast reiner Albit ist. Nicht selten ist der Feldspat des Myrmekits gleich orientiert mit den Perthitspindeln des Orthoklases. Vf. erklärt die Myrmekitsäume

für eine primäre magmatische B. u. wendet sich gegen die Erklärung aus Corrosion (Baur) oder Ausfüllung kataklastischer Hohlräume (Futterer), versucht aber nicht, die Entstehung zu erklären. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien **54**. 48—74; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 379—82. 30/12. 1905. Ref. Hlawatsch.) Hazard.

R. J. Moss, *Über eine Doppleritprobe aus Irland.* Eine sammetschwarze, gallertartige M. von Dopplerit, $7^1/_2$ cm dick, wurde 2,5 m unter dem Boden in dem Sluggan Bog, Drumsue, in der Nähe von Cookstown, Co. Antrim gefunden. Die Substanz verliert im Trockenkasten unter starker Kontraktion 85,9% W., der Rest ist ein gagatähnlicher Körper mit muscheligem Bruch und Glasglanz, u. Mk. ohne sichtbare Struktur u. der Zus. 55,5 C, 5,11 H, 1,34 N, 32,93 O, 5,12 Asche oder (nach Abzug der Asche) 58,49 C, 5,38 H, 1,41 N, 34,72 O. Vf. schliefst, dafs der Dopplerit durch Oxydation aus dem Torf entsteht, ähnlich wie bei der Umwandlung von einem A. in S. (Proc. Roy. Dublin Soc. **10**. 93—100; Z. f. Kristall. **41**. 403—4. 8/12. 1905. Ref. Bowman.) Etzold.

John Lothian, *Vegetabiles Wachs, an der Shetlandküste gefunden*, erwies sich als zufällig an seinen Fundort gekommenes *Carnahubawachs*, von Corypta cerifera Linn. (Copernicia cerifera, Mart.) aus den nordöstlichen Küstenprovinzen Brasiliens, hauptsächlich aus Myricylcerotat bestehend mit etwas freier Cerotinsäure u. Myricylalkohol. Interessant ist die Verwendung dieses Wachses zur Fälschung von Bienenwachs. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 862—63. 23/12. [20/12.*] 1905. Edinburgh.) Leimbach.

Guillermo L. Federicos, *Die Steinkohlenlager im Neuquenterritorium, Argentinien.* Bisher war in Argentinien echte Steinkohle nicht bekannt, jetzt hat Hauthal ein Gutachten dahin abgegeben, dafs die Kohlenfunde im Neuquenterritorium einem echten Flötz angehören, vorzügliche Heizkraft besitzen u. für die Gasdarst. die englische Kohle übertreffen. Die bergmännische Unters. u. Ausbeutung hat eine Gesellschaft in die Hände genommen. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **53**. 681—82. [30/12.* 1905].) Etzold.

José Casares, *Über das Vorkommen beträchtlicher Mengen von Fluor in vielen Mineralwässern der Pyrenäenkette und im Geiser des Yellowstone-Parkes.* Vf. hat schon (Z. f. anal. Ch. **35**. 546; C. **96**. I. 62) über das V. von Fluor in Mineralwässern von Spanisch-Galizien berichtet. Er hat nunmehr Fluor in 9 weiteren

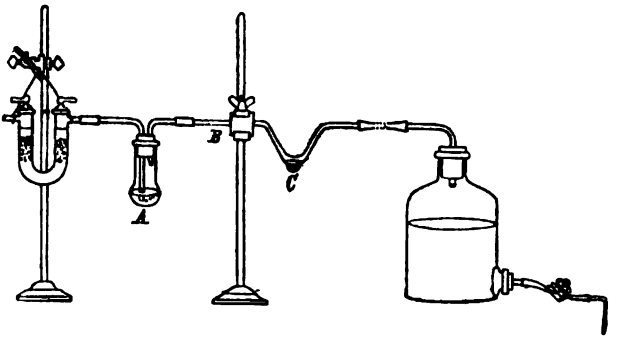


Fig. 14.

Quellen der Pyrenäenkette quantitativ bestimmt und im Liter 0,0095—0,0301 g NaF

gefunden. 4 weitere Brunnen des Tales Verin, Prov. Orense, hatten 0,0024—0,0212 g NaF. Die WW. haben das gemeinsame Merkzeichen, daſs sie reich an SiO_2 und $NaHCO_3$, dagegen arm an Salzen der alkalischen Erden sind. Auch in Quellen der französischen Seite der Pyrenäen und in einer Quelle der Vogesen ließ sich Fluor nachweisen. Im W. der Mammut-Hot-Springs des Yellowstone-Parkes war Fluor nicht nachweisbar, dagegen kommt es in beträchtlichen Mengen im W. des Geisers „Old-Faithful" dieses Bezirkes vor.

Zum Nachweis des Fluors bedient sich Vf. der App.-Anordnung Fig. 14. Man verdampft 1—4 Liter W., wenn nötig nach Sodazusatz, fällt mit $CaCl_2$, entfernt die Carbonate mit Essigs. und bringt den trockenen Nd. in das am Ende zu einer Kugel aufgeblasene Probierröhrchen *A*. Das U-Rohr enthält zur Trocknung des Luftstromes $CaCl_2$. Das etwa 5 mm weite Rohr *B* ist, wie ersichtlich, gebogen. Nach *C* wird ein Tropfen W. gebracht, der Nd. in *A* durch konz. H_2SO_4 zers. u. langsam Luft durch den App. gesaugt. Zeigen sich bei *C* Kieselsäureflocken, so weist Vf. die Kieselfluorwasserstoffsäure in *C* noch nach, indem er den auf den Objektträger gebrachten Tropfen mit einem Tröpfchen $BaCl_2$-Lsg. zu Trockene dampft, nach aufgelegtem Deckgläschen verd. HCl zutreten läſst und die charakteristischen Kristalle von Baryumfluorsilikat mikroskopisch beobachtet. Ein Erwärmen des Kölbchens *A* ist nicht nötig. (Z. f. anal. Ch. **44**. 729—35. Dez. [April] 1905 Barcelona.) Woy.

August Aigner, *Über die Therme von Mitterndorf im steirischen Salzkammergut.* Die bereits den Römern bekannte, 25° warme, hauptsächlich juveniles W. führende Akratotherme enthält in 10000 l 8,3182 feste Teile, nämlich: 0,1876 NaCl, 0,0301 K_2SO_4, 0,0488 Na_2SO_4, 3,8224 $CaSO_4$, 2,5372 $MgSO_4$, 0,0029 $FeCO_3$, 1,3726 $CaCO_3$, 0,1215 $MgCO_3$, 0,0140 Al_2O_3, 0,0850 SiO_2, 0,0890 org. Subst., 0,6726 halbgeb., 0,2900 freie CO_2. (Mitt. d. naturw. Ver. f. Steiermark, **1903**. 261—79; N. Jahrb. f. Mineral **1905**. II. 398. 30/12. 1905. Ref. Hlawatsch.) Hazard.

Analytische Chemie.

M. Mansfeld, *Über die Anwendung des Eintauchrefraktometers.* Vf. bespricht die Anwendbarkeit des neuen Pulfrichschen Eintauchrefraktometers der Firma Zeiſs-Jena, besonders zum Nachweis eines Wasserzusatzes zur Milch und schnellen Best. von A. und Extrakt in Wein. (Österr. Chem. Ztg. [N. F.] **8**. 546—47. 1/12. [4/11.*] 1905. Wien.) Woy.

Otto Mayer, *Über ein Urometer.* Die im Original abgebildete, bei 15° geeichte *Harnspindel* aus Normalglas trägt die Grade von 1,000—1,045 und ist im Schwimmkörper mit einem Thermometer versehen, welches eine Reduktionsskala für die Temperaturen zwischen 5 und 25° trägt; es können auch halbe Grade (0,0005) abgelesen werden, und die Spindel ist in ihrem Volumen eingeschränkt, um auch geringe Harnmengen spindeln zu können. Das Urometer läſst sich an Stelle des Laktodensimeters zur *Ermittlung des spezifischen Gewichts der Milch* verwenden. — Zur Vertikalstellung eignen sich Adjustiertischchen, Glasplatten mit 3 Stellschrauben, besser noch die Cardanische Aufhängevorrichtung. — Alle diese App. sind von Johannes Greiner in München zu beziehen. (Pharm. Zeitung **50**. 1044. 13/12. 1905.) Bloch.

Endre v. Kazay, *Die photometrische Wertbestimmung der galenischen Präparate.* Zur Konzentrationsbest. der Tinkturen, Extrakte und Sirupe benutzte Vf. die

Eigenschaft der Fll., einen Teil der durch sie hindurchgehenden Lichtmengen zu absorbieren, und hat für diesen Zweck ein besonderes Photometer konstruiert. Von einer und derselben Lichtquelle gehen zwei Lichtstrahlbündel aus, das eine senkrecht auf eine schmale Glasprismaseite auftreffend und hindurchgehend, das andere auf einen Spiegel fallend und von da auf die breite Prismaseitenfläche reflektiert, um dort zum zweiten Male zurückgeworfen zu werden, und laufen im Apparat nebeneinander weiter. Zuerst dringen sie, der eine in die mit Glas bedeckte, der andere in die mit Turmalin bedeckte Hälfte einer Öffnung ein, dann gehen sie beide durch eine völlig mit Turmalin bedeckte Öffnung hindurch. Stehen die Hauptachsen beider Turmaline parallel zueinander, so ist das ganze Gesichtsfeld hell, dreht man den zweiten Turmalin, bis die Hauptachsen senkrecht stehen, so verdunkelt sich allmählich die eine Hälfte des Gesichtsfeldes, während die andere unverändert bleibt. In den Gang der Strahlen, deren Lichtstärke unverändert geblieben ist, schaltet man nun nahe der Lichtquelle die zu untersuchende Fl. ein u. stellt fest, wie weit man den Turmalin drehen muſs, um das ganze Gesichtsfeld in gleichem Maſse verdunkelt zu sehen.

Für die Änderung der Intensität eines Lichtstrahles beim Durchgang durch eine Tinkturschicht von der elementaren Dicke $d\,\delta$ gilt $d\,J_\delta = -\varepsilon \cdot d\,\delta$, wobei ε der Extinktionskoeffizient ist, und sich schlieſslich berechnet:

$$\varepsilon = (10 - 2 \log \cos \alpha) : \delta.$$

α ist der beobachtete Drehungswinkel, δ die Dicke der Tinkturschicht. Bei 18 mm dicker Schicht ist α und ε für Tinct. absynth. c. 83°, 0,1015, T. amara 89°, 0,1953, T. arnicae 74°, 0,0621, T. aurant. cort. 70°, 0,0517, T. belladon. r. 72°, 0,0566, T. chinae comp. 88°, 0,1620, T. cinnam. c. 68°, 0,0468, T. digitalis 82°, 0,0955, T. cobeliae 77°, 0,0720, T. valer. aeth. 71°, 0,0541, T. valer. spir. 83°, 0,1015, T. zingiberis 78°, 0,0758.

Das Verhältnis von Konzentration und Extinktionskoeffizient ist eine Konstante = 16. (Pharm. Post **38**. 775—77. 31/12. 1905.) LEIMBACH.

N. Sokolow, *Über Verbrennungswärmen des Bienenwachses und die Anwendbarkeit kalorimetrischer Methode zur Lösung mancher Probleme der technischen Analyse.* Vf. verbrannte in der kalorimetrischen Bombe verschiedene Bienenwachssorten und fand, daſs die Verbrennungswärme von 1 g gelben Bienenwachs im Mittel 10,312 Kal. beträgt. Die Einzelwerte der Verbrennungswärmen der meisten europäischen, asiatischen und amerikanischen Wachssorten bewegten sich in den engen Grenzen von 10,294—10,348 Kal. Nur die Bienenwachssorten aus Makassar u. Kalkuta zeigten bedeutend niedrigere Verbrennungswärmen (10,107—10,294 Kal.) u. zugleich ein abnormes Verhältnis der Esterzahl zu der Säurezahl (6—12,6, statt des normalen 3,7—3,9), was darauf zurückzuführen ist, daſs sie von einer besonderen Bienenart (Trigonas Melipona) produziert werden.

Die Verbrennungswärme von 1 g der verschiedenen Paraffin- und Ceresinsorten beträgt durchschnittlich 11,234 Kal. Wenn also 4 g einer zu untersuchenden Wachsart nach einstündigem Kochen mit 25 ccm 5 % ig. alkoh. KOH-Lsg. + 25 ccm 95 % ig. A. nicht vollständig verseift u. aufgelöst werden, und ihre Verbrennungswärme mehr als 10,312 Kal. beträgt, so kann aus diesem Mehrbetrag der %-Gehalt an zugesetztem Paraffin berechnet werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 818 bis 822. 26/11. 1905. Petersburg. Lab. d. Techn. Vereins.) v. ZAWIDZKI.

John Ernest Mason und **John Wilson**, *Der weiſsglühende Mantel als Katalysator und seine Anwendung zur Gasanalyse.* Der weiſsglühende Mantel des Glühlichtes kann als Ersatz für Platinasbest zur *Darstellung von Formaldehyd aus*

Methylalkohol und Luft und von SO_3 aus SO_2 und O_2 im Vorlesungsvers. benutzt werden, ebenso als Ersatz von Pd-Asbest in einem Quarzrohr zur Verbrennung von H_2 oder CO in Luft zu gasanalytischen Zwecken; ebenso zur Verbrennung von Methan. Wasserstoff und weniger leicht Methan können übrigens auch bestimmt werden, wenn man sie, mit Luft gemischt, durch enge, auf Rotglut erhitzte Röhren aus Jenaer Glas streichen läfst. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 296. [7/12.* 1905.].)
SACKUR.

H. M. Knipscheer, *Etwas über die Untersuchung von Regenwasser.* Wichtiger als die Unters. des W. der Regenfässer auf Ammoniak, wie NONHEBEL (Pharmaceutisch Weekblad **42**. 925; C. **1905**. II. 1830) vorschlägt, ist die Untersuchung auf Chlor. Ein Regenwasser mit mehr als 25 mg Cl im Liter ist zu beanstanden, mit 10—25 mg bedenklich, so dafs in beiden Fällen eine Untersuchung des Regenfasses und seines Standortes anzuordnen ist. Eine einfache Methode, um sich von der Dichtheit des in der Erde eingegrabenen Teiles des Fasses zu überzeugen, beruht auf der Anwendung von Fluoresceïn, mit dessen wss. Lsg. man $^1/_2$ m tiefe Löcher neben dem Fafs füllt, um das W. im Fafs nach ca. 10 Tagen durch Schütteln mit Tierkohle und Extrahieren der Kohle mit schwach alkal. A. auf Ggw. von Fluoresceïn zu prüfen. (Pharmaceutisch Weekblad **42**. 1042—45. 16/12. [16/11.] 1905. Edam.)
LEIMBACH.

V. Macri, *Analyse von Eisenerzen und Schlacken.* Vf. wendet sich gegen die von R. NAMIOS (Mon. scient. [4] **19**. I. 279; C. **1905**. I. 1483) mitgeteilte Analysenmethode für Eisenerze u. Schlacken. Er hält die Methode für langwierig u. nicht frei von gröfseren Fehlerquellen. Er schlägt dafür eine (nach seiner Ansicht) von diesen Mängeln freie Prüfungsmethode vor: Die von der Kieselsäure befreite Lsg. teilt man in 3 aliquote Teile A, B u. C. Im Teil A fällt man durch NH_3 (u. NH_4Cl) u. Br die Oxyde des Fe, Al u. Mn; in B bestimmt man das Fe mafsanalytisch mittels Zinnchlorür; im dritten Teil C fällt man Fe und Al mit ZnO aus, filtriert u. bestimmt in einer Hälfte des Filtrats das Mn nach der VOLHARDschen Methode. Von dem Totalgewicht subtrahiert man Fe und Mn als Fe_2O_3 und Mn_3O_4 und gelangt in der Differenz zu dem Gewicht des Al. (Mon. scient. [4] **20**. I. 18. Jan.)
HÖNIGSBERGER.

L. Archbutt, *Die Bestimmung von Sauerstoff im Kupfer.* HAMPEs Methode (Erhitzen von feinen Spänen im Strom von luftfreier Kohlensäure, dann in Wasserstoff) ist zuverlässig, auch wenn man die Späne gröfser nimmt und sofort im H_2-Strom erhitzt. DICKSONs Vorschlag (The Analyst **30**. 145; C. **1905**. II. 73), das Cu unter Zugabe von viel Sn im H_2-Strome zu schmelzen und das gebildete W. zu wägen, kompliziert eine einfache Bestimmungsmethode. Entgegen DICKSONs Behauptung zeigt der Vf., dafs der gefundene O-Gehalt von der Gröfse der Stücke unabhängig ist, dafs die Best. nur etwas länger dauert, wenn die Stücke zu grofs sind. Beide Verff. geben dieselben Resultate. Drehspäne können durch das Erhitzen beim Abdrehen und durch Kondensation von Luftfeuchtigkeit auf ihrer viel gröfseren Oberfläche leicht falsche, zu hohe Zahlen geben. Cu wird beim Erhitzen auf 750—700° im H_2-Strom sehr brüchig; es dehnt sich stark aus; dadurch wird sein Gefüge gelockert. Es ist daher nicht verwunderlich, dafs der Sauerstoff auch aus dem innersten Kern des Stückes herauskommt. Dem Original sind Mikrophotographien beigefügt, die die Veränderung des Gefüges (Gröfserwerden der Kristalle, B. von Spalten) deutlich zeigen. Auch bestleitendes Cu (99,90% Cu, 0,02% O_2), das vor dem Erhitzen ganz weich und zäh war, wurde beim Erhitzen im H_2-Strom ganz brüchig.

Liegt der Sauerstoffgehalt bei ca. 0,15%, so dürfte ein Unterschied von 0,05% die physikalischen Eigenschaften des Metalls kaum verändern; über 0,2%

dürfte das Cu empfindlicher gegen ein Mehr von O_2 sein. In der Diskussion wird die Erkennung von O und As in den Mikrophotographien besprochen, ob gewisse Flecken im Metall Cu_2O oder As sind. Bei der Analysenmethode des Vfs. stört das As nicht. Ferner wird darüber diskutiert, ob das Brüchigwerden des fast sauerstofffreien Cu eine Wrkg. der hohen Temperatur, des H_2 oder der Entfernung der Spur O_2 sei. Für die Analysenmethode ist die Höhe der Temperatur nur von geringer Bedeutung. (The Analyst **30**. 385—94. Dezember. [1/11.* 1905.].)
W. A. Roth-Berlin.

F. P. Treadwell und **E. Anneler**, *Zur quantitativen Bestimmung des Ozons.* Zu dem Referat auf S. 159 ist ergänzend nachzutragen, daſs die Vff. bei ihrer umfangreichen Nachprüfung des Verf. von Ladenburg und Quasig (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1184; C. **1901**. I. 1340) deren Resultate vollständig bestätigt fanden.)
Meusser.

M. Dennstedt und **F. Hassler**, *Nochmals zur Schwefelbestimmung im Pyrit.* Nach Lunge (Z. f. angew. Ch. **18**. 1656; C. **1905**. II. 1464) rühren die Differenzen bei der S-Best. im Pyrit nicht von der B. unl. basischer Eisensulfate her, sondern von der Art der Fällung des $BaSO_4$. Die Vff. betonen dagegen, daſs sie die Anwesenheit von nutzbarem S im Rückstand durch Verbrennen im O-Strom nachgewiesen haben, und daſs sie sich bei der Behandlung des Rückstandes mit HCl streng an die Lungesche Vorschrift, die allerdings verschiedene Variationen zuläſst, gehalten haben. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1903. 1/12. [7/11.] 1905.) Bloch.

F. C. Garrett und **E. L. Lomax**, *Bestimmung des Schwefels in Petroleum und bituminösen Mineralien.* Mit einigen Änderungen haben Vff. die bekannte Methode der Schwefelbest. auch bei der Analyse des Petroleums und bituminöser Mineralien angewandt: 0,7—1,5 g Substanz bringt man, wenig verrieben mit 3—4 g eines Gemisches aus 4 Teilen reinem Kalk und einem Teil H_2O-freiem Na_2CO_3, in einen kleinen Pt-Tiegel, füllt den Tiegel vollständig mit demselben Kalk-Soda-Gemisch auf, stülpt einen gröſseren Tiegel umgekehrt darüber, dreht das Ganze um u. füllt wiederum den Raum zwischen den beiden Tiegeln mit Kalk-Soda aus. Über die Öffnung des Tiegels bringt man eine dicke Lage Asbest u. stellt den App. in einen zur Rotglut erhitzten Muffelofen. Der Zweck des Asbests ist, den inneren Tiegel vor der Ausstrahlung des Ofens zu schützen und dadurch eine Gewähr dafür zu bieten, daſs die äuſsere Kalk-Soda-Schicht sich erhitzen kann, bevor die Dest. der Substanz beginnt. Wenn nach ca. 2 Minuten die Flammen erscheinen, kann der Asbest entfernt werden. Vollständige Oxydation der Kohle wird nur durch 2-stdg. Erhitzen gesichert; dann aber wird alles in W. gebracht, die Sulfide etc. mit Brom oxydiert, die Lsg. angesäuert, filtriert und das Sulfat wie gewöhnlich mit Bariumchlorid ausgefällt. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1212—13. 15/12. [9/11.*] 1905. Newcastle.)
Leimbach.

F. P. Treadwell u. **W. A. K. Christie**, *Zur Analyse von elektrolytischem Chlor.* Analysiert man ein Cl_2-CO_2-Gemisch durch Absorption in NaOH und Titration des Hypochlorits mit $^1/_{10}$-n. arseniger S. (nach Treadwells Lehrbuch), so erhält man stets 0,7—0,77% Cl_2 zu wenig, weil teilweise Chloratbildung eintritt. Die als Ersatz vorgeschlagenen Methoden haben ihre groſsen Unbequemlichkeiten. Die Vff. absorbieren das Cl_2 in einer titrierten KH_2AsO_3-Lsg. u. dann in derselben Bürette das CO_2 mit KOH. Der Überschuſs der arsenigen S. wird mit Jod-Lsg. zurücktitriert. Multiplikation der vom Cl_2 verbrauchten ccm der $^1/_{10}$-n. KH_2AsO_3-Lsg. mit 1,1015 ergibt das Volumen des trockenen Cl_2 bei 0° u. 760 mm, falls man bei 10° gearbeitet hat; bei 20° erhöht sich der Faktor auf 1,1019. Die Lsg. wird hergestellt, indem man 4,95 g As_2O_3 in verd. KOH löst, Phenolphtaleïn und H_2SO_4 bis zur Entfärbung zusetzt und auf 1 l verd. Bei der Prüfung der Methode mit fast

reinem, nur durch wenig Luft verunreinigtem Cl_2 ist die Übereinstimmung zwischen dem durch Absorption u. durch Titration gefundenen Cl_2 im Mittel 0,13%, ebenso bei Zusatz gemessener Mengen CO_2. OFFERHAUS hat (Z. f. angew. Ch. **16**. 1033; C. **1903**. II. 1392) vorgeschlagen, $Cl_2 + CO_2$ in 2 hintereindergeschalteten Buntebüretten, deren erste mit KJ, deren zweite mit KOH gefüllt sind, zu absorbieren und durch Titration und Best. des absorbierten Volumens zu analysieren. Die Vff. vereinfachen das Verf., indem sie nur eine Bürette benutzen, die anfangs nur KJ-Lsg. enthält, zu der man dann KOH gibt. Der nicht absorbierte Gasrest wird gemessen, das Jodat titriert. Der Fehler beträgt im Mittel 0,16%, die Methode ist aber wegen des hohen KJ-Verbrauches teuer.

Schliefslich bestimmen die Vff. den Fehler der alten TREADWELLschen Methode und finden ihn zu 0,77%. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1930—34. 8/12. [22/9.] 1905.)

W. A. ROTH-Berlin.

Bernhard Merk, *Der Nachweis von Jodverbindungen auf trockenem Wege.* Um geringe Jodmengen in anorganischen Verbb. nachzuweisen, z. B. in Kaliumjodid, verreibt man das zu untersuchende Gemenge mit 0,5—0,1 g reinem, käuflichem Kaliumpersulfat und etwas l. Stärke, wobei bei Anwesenheit O-freier Jodverbb. die Mischung sich mehr oder weniger durch B. von Jodstärke blau färbt. (KBr reagiert erst beim Erwärmen, KCl nur sehr schwierig.)

$$K_2S_2O_8 + 2KJ = J_2 + 2K_2SO_4.$$

Nach diesem Verf. wird W. vermieden, u. die Überführung des gefärbten molekularen Jods durch zu grofse Mengen $NaNO_2$ in die ungefärbten Anionen der Jodate ist ausgeschlossen. — *Jodsäuresalze* dürften wahrscheinlich durch bloſses zweckmäfsiges Zerreiben mit metallischem, reinem Zinkpulver ohne weitere Wärmezufuhr in Jodide umgewandelt werden können: $J_2O_5 + Zn_5 = ZnJ_2 + 5ZnO$. (Pharm. Zeitung **50**. 1022. 6/12. 1905.) BLOCH.

Bernhard Merk, *Die Wechselwirkung zwischen Jod- und Bromkalium und Kaliumpersulfat in wässeriger Lösung und ihre Anwendung auf dem Gebiete der Medizin.* Durch W. wird Kaliumpersulfat hydrolytisch in Monokaliumpersulfat und Monokaliumsulfat gespalten. Beide liefern mit *Kaliumjodid* und *Kaliumbromid* HJ und HJO, resp. HBr und HBrO (HBr und HBrO werden zuerst nur spärlich und erst nach vollständiger Ausscheidung des J reichlicher gebildet); HJ und HJO geben zusammen freies J, HBr und HBrO freies Br; letztere liefern in äquimolekularen Mengen Bromjod.

$$K_2S_2O_8 + H_2O = KHSO_5 + KHSO_4;$$

$KHSO_5 + KJ = K_2SO_4 + HJO$; $KHSO_5 + KBr = K_2SO_4 + HBrO$;
$KHSO_4 + KJ = K_2SO_4 + HJ$; $KHSO_4 + KBr = K_2SO_4 + HBr$;
$HJ + HJO = H_2O + J_2$; $HBr + HBrO = H_2O + Br_2$;

$$J_2 + Br_2 = 2BrJ.$$

Brom, Jod und Jodbrom sind im status nascendi in wss. Lsg. in nicht zu hohen Dosen (am besten 2,5—5‰ige Lsgg.) geschätzte *Desinfektionsmittel*. So werden bei Blasenkatarrh durch die sich hier bildenden SS. die ammoniakalische Zers. beeinträchtigt, NH_3 und Aminbasen neutralisiert (deren ätzende Wrkg. aufgehoben) und in löslichere Formen übergeführt, die unl. Tripelphosphate werden unter B. von Jodalkali (Bromalkali) in die ll. Monophosphate zerlegt.

$$(PO_4)_2Ca_3 + 4HJ = (PO_4)_2H_4Ca + 2CaJ_2.$$

(Pharm. Zeitung **50**. 1022—23. 6/12. 1905.) BLOCH.

Arminius Bau, *Zur Stickstoffbestimmung in der Gerste.* Zur Vermeidung von

Rechnungen empfiehlt sich, bei der N-Best. in Gersten 2,1875 g Substanz und $^1/_4$ n. Lsg. zu verwenden. Die verbrauchten ccm geben dann direkt % Protein in der Gerste an. (Wchschr. f. Brauerei **22**. 777—78. 30/12. 1905.) Woy.

C. Arnold und **G. Werner**, *Die Reaktionen der drei Phosphorsäuren.* Die Vff. stellen die Rkk. der Ortho-, Pyro- u. Metaphosphorsäure gegen 23 Reagenzien zusammen; die bisher vorgeschlagenen Rkk. zur Unterscheidung der 3 SS. sind fast ausnahmslos unbrauchbar. Nur das Al-Salz der Orthophosphorsäure ist in Essigsäure l., ebenso verhält sich das Cr-Salz. Die Co-Salze der Meta- und Pyrosäure sind rosa, l. im überschüssigen Phosphat, aber unl. in Essigsäure, während das Co-Orthophosphat blau, im überschüssigen Orthophosphat unl., in Essigsäure l. ist! Dadurch kann man Spuren von Orthophosphorsäure neben den beiden anderen SS. nachweisen. Mit Kobaltammin-Lsg. (hergestellt durch Mischen gleicher Volumina Kobalto- und NH_4-Salzlsg., Zusatz von einigen Tropfen NH_4OH und Schütteln mit Luft bis zur Bräunung der Lsg.) lassen sich Spuren von Metaphosphat neben den beiden anderen Phosphaten nachweisen, da nur das Metaphosphat einen Nd. gibt (braungelb, l. im Überschuſs des Metaphosphats). Ebenso gibt alkal. Bi-Lsg. nur mit Metaphosphat (auch bei Ggw. von Ortho- und Pyrophosphat) einen Nd. (weiſs, löslich in überschüssigem Metaphosphat. Pyrophosphat weist man am besten mit Cu- oder Cd-Salz in essigsaurer Lsg. nach. Cu-Salz gibt einen bläulichweiſsen Nd., der im überschüssigen Pyrophosphat l. ist; Ortho- und Metasalz fällen unter diesen Umständen nicht. Cd-Salz gibt einen im überschüssigen Pyrophosphat unl., weiſsen Nd., Metaphosphat zwar ebenfalls, doch löst überschüssiges Metaphosphat die Fällung wieder. (Chem.-Ztg. **29**. 1326—27. 30/12. 1905. Hannover. Chem. Inst. Kgl. Tierärzt. Hochsch.) W. A. Roth-Berlin.

Annibale Ferraro u. **Arturo Carobbio**, *Modifiziertes Bettendorfsches Reagens.* Vff. verfahren in folgender Weise: Man bringt zugleich mit der zu prüfenden Substanz in das Versuchsröhrchen ein dünnes Stückchen Sn von etwa 2—4 cg Gew., fügt 10—12 Tropfen HCl hinzu und erhitzt 10—12 Minuten. Bei Ggw. von mehr als etwa 0,0005 g As_2O_3 färbt sich die Fl. sofort intensiv rotbraun, wohl durch B. von As_4H_2, es erscheinen gleichgefärbte Ringe, und bei fortgesetztem Erhitzen entfärbt die Fl. sich mehr und mehr unter Abscheidung von schwarzem As u. Entw. von flüchtigem AsH_3. Bei minimalen Spuren von As kann bereits in der Kälte Entfärbung eintreten, doch ist die Empfindlichkeit des von den Vff. angegebenen Reagens nicht geringer als beim Bettendorfschen. *Antimoniate* geben mit dem beschriebenen Reagens in der Wärme sofort ein schwarzes Pulver von metallischem Sb, das zu Boden sinkt und die überstehende Fl. bei Abwesenheit von As farblos läſst. Nach den Vff. läſst sich noch $^1/_{1000000}$ As nachweisen, besonders wenn man die Färbung gegen eine weiſse Unterlage in entgegengesetzter Richtung, von wo das Licht kommt, betrachtet. Die Färbung nimmt allmählich an Intensität zu und erreicht ihr Maximum nach 2—3 Minuten. Bei Unters. gefärbter Substanzen läſst man wenige cg der betreffenden Probe unter Vermeidung eines Zusatzes von W. in ein Glasröhrchen fallen, fügt je nach der Intensität der Färbung 5—20 cg Stückchen Sn, sodann 10—15 Tropfen konz. HCl hinzu und erwärmt behufs Entfärbung der Salze. Bei Ggw. von As wird die saure Lsg., sich selbst überlassen, alsbald eine braunrote Färbung annehmen. (Boll. Chim. Farm. **44**. 805—7. Dez. [Okt.-Nov.] 1905.) Roth-Breslau.

R. C. Cowley und **J. P. Catford**, *Bestimmung von Alkalimonocarbonaten und -dicarbonaten.* Wenn in den meisten Vorschriften zur Best. der Alkalimono- und -dicarbonate ein Überschuſs von freiem Ätzalkali verlangt wird, so ist dabei nicht

beachtet, daſs bei Ggw. von Ätzalkali Na_2SO_4 und $BaCO_3$ sich in Na_2CO_3 und $BaSO_4$ umsetzen, daſs diese Rk. aber nicht stattfindet, wenn ein wirklicher Überschuſs von $BaCl_2$ angewandt wird, und das freie Alkali in der Fl. $Ba(OH)_2$ ist. Wenn man gemischte Carbonate oder Carbonat und Hydrat titrieren will, ohne die CO_2 auszufällen, so muſs man sowohl die alkal. Lsg., als auch die Titriersäure wenigstens auf $^1/_{10}$-n. verdünnen. Selbst freie CO_2 wird dann in der Lsg. zurückbleiben. Die Methode werde zur Best. der Menge $(NH_4)_2CO_3$ in spt. sal volatile angewandt: 10 ccm n. Carbonat u. 20 ccm n. Hydrat mit Methylorange bedarf 30 ccm n. S., dasselbe mit Rosolsäure 25 ccm n. S. Jeder ccm n. S. weniger als das Gesamtalkali erfordert, zeigt 0,096 g n. Ammoniumcarbonat an, also wurden hier $5 \times 0{,}096 = 0{,}48$ g $(NH_4)_2CO_3$ bestimmt. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 864. 23/12. [14/12.*] 1905. Liverpool.) LEIMBACH.

A. Skrabal und **L. Neustadtl**, *Über die Fällung des Baryums als Chromat zur Trennung von Strontium und Calcium.* Vff. geben eine Zusammenstellung bisheriger Vorschläge zur Trennung von Ba, Cr und Ca nach der Chromatmethode und sind schliefslich zu folgender neuer Modifikation der bisherigen Trennungsverff. gekommen, welche die Vorteile der verschiedenen älteren Verff. vereinigt. Die neutrale oder schwach saure Lsg. der Salze wird mit Ammoniumacetat im Überschuſs versetzt, aufgekocht und unter Umschwenken tropfenweise mit Ammoniumdichromat gefällt. Dann läſst man absetzen und erkalten und dekantiert mit einer k., verd. Lsg. von Ammoniumacetat durch ein Filter den Nd. so lange, bis das ablaufende Filter gerade nicht mehr gelb gefärbt ist. Der am Filter anhaftende geringe Teil des Nd. wird nun in w., verd. HCl gel. und in das darunter stehende Becherglas, welches die Hauptmenge des Nd. enthält, nachgewaschen. Man setzt noch so viel verd. HCl zu, bis alles gel. ist, und bringt zur klaren Lsg. tropfenweise so viel Ammoniak, bis gerade ein bleibender Nd. entsteht. Hierauf wird Ammoniumacetat im Überschuſs zugesetzt, unter Umschwenken des Becherglases aufgekocht und langsam erkalten und absetzen gelassen. Dann wird mit k., verd. Ammoniumacetatlsg. dekantiert, filtriert und gewaschen. Der Nd. wird getrocknet und nach dem Glühen im Platintiegel gewogen. Die vereinigten Filtrate werden wie gewöhnlich auf Sr und Ca weiter untersucht. (Z. f. anal. Ch. **44**. 742—55. Dez. [Mai]. 1905. Wien. Lab. f. anal. Chemie an der k. k. Techn. Hochschule.) WOY.

H. Nissenson, *Über die Wichtigkeit einheitlicher internationaler Bestimmungsmethoden.* Vf. berichtet über einen konkreten Fall, der zeigt, wie wichtig internationale Analysenbestst. sind: *Analyse von Reinzink* von einem gewissen garantierten Zn-Gehalt, der von einem ausländischen Chemiker nicht gefunden wurde, weil er direkt das Zn bestimmte, statt den Zn-Gehalt indirekt aus der Best. der Fremdmetalle abzuleiten. Die gebräuchlichen Analysen von Reinzink werden aufgeführt (OSWALD GÜNTHER, ELIOT und STORER, MYLIUS und FROMM, CLASSEN). Diese Autoren berücksichtigen Bi nicht. Die Stolberger Ges. geht folgendermaſsen vor: Man löst 100 g nicht ganz vollständig in H_2SO_4, fängt das Gas in NaOH + Br auf. Der Metallschwamm wird filtriert, in HNO_3 gel., eventuell von ungel. zurückbleibendem SnO_2 abfiltriert. Pb wird, wie üblich, als $PbSO_4$ bestimmt, dann mit H_2S gefällt und mit Na_2S behandelt, im Filtrat das Sb mit H_2SO_4 gefällt und nach dem Lösen titriert. Im Na_2S-Nd. wird das Bi, Cu, Cd als Bi_2O_3, CdO und CuS bestimmt. Man kann dabei vorn vornherein mit KCN arbeiten, wobei Bi als Kaliumwismutcyanür fällt. Das beim Behandeln des Zn mit H_2SO_4 in Lsg. gegangene Fe wird mit $KMnO_4$ titriert, das im Metallrückstand verbliebene wird im Filtrat des H_2S-Nd. nach dem Vertreiben des H_2S mit doppelter NH_3-Fällung bestimmt. — In der NaOH + Br-Vorlage wird H_2S als $BaSO_4$ gewogen und nach

dem Fällen des überschüssigen Ba H_2S in die heifse Lsg. geleitet (As, dem eventuell Sb beigemischt ist; Wägung nach dem Fällen mit Magnesiamixtur).

Bei diesem Gang bestimmt man also alle Metalle in einer Probe u. kann das Fe bequem titrieren. — Bei der Probeentnahme ist Zusammenschmelzen der Probespäne oder Granulation nicht angängig, weil die Verunreinigungen verschieden leicht oxydiert werden. (Chem.-Ztg. **30**. 16—17. 10/1. Lab. d. Akt.-Ges. zu Stolberg in Westf.) W. A. Roth-Berlin.

Franz Kietreiber, *Über Manganbestimmung in Roheisen* (*Ferromangan, Spiegeleisen*). 2 g Spiegeleisen oder Ferromangan werden mit ca. 30 ccm konz. HCl erhitzt und nach beendigter Einw. mit 100—150 ccm W. in ein hohes Becherglas gebracht, mit 3 g $KClO_3$ bis zum Verschwinden des Chlorgemisches gekocht und mit 2 bis 3 ccm konz. H_2SO_4 auf dem Sandbade bis zur Nebelbildung erhitzt, vorsichtig in einen Literkolben übergespült, mit ZnO in geringem Überschufs versetzt, aufgefüllt und filtriert. 250 ccm des klaren Filtrats = 0,5 g Substanz werden in einem geräumigen Kolben mit viel W. versetzt, nach Zugabe von 20 ccm Zinksulfatlsg. (100 g $ZnSO_4$ auf 1 l W.) u. 2 Tropfen verd. HNO_3 in der Siedhitze mit Chamäleon titriert. Weitere 250 ccm der Lsg. säuerte man mit H_2SO_4 stark an und prüft sie in der Kälte mit Chamäleon.

Zu rascher Kontrolle hat **L. Schneider** folgendes Verf. eingeführt: 0,59 g des feingepulverten und durch Müllergaze gebeutelten Roheisens werden mit 0,5 g Soda und 2 g $MgCO_3$ innig gemengt, am besten durch Zusammenreiben in einer Achatschale, und eine Stunde lang im unglasierten Tiegel in der Muffel geglüht. Der Kuchen, welcher sich leicht ablöst, wird in ein Becherglas gebracht, mit wenig W. übergossen, und der im Tiegel anhaftende Rest desselben durch Auskochen mit verd. HCl in Lsg. gebracht, wozu man, sowie zum Auflösen der Hauptmenge, insgesamt ungefähr 20—25 ccm verd. HCl (1 : 2) verwendet. Die klare Lsg. gieſst man in einen Literkolben, verd. mit W., setzt 25 ccm verd. H_2SO_4 zu, neutralisiert und fällt mit ZnO, füllt zur Marke auf und titriert 500 ccm davon mit Chamäleon nach Volhard. Bei der Einwage von 0,59 g zeigt 1 ccm Chamäleon, das 22,592 g $KMnO_4$ auf 4 l W. enthält, 1% Mn an. (Österr. Chem. Ztg. [N. F.] **8**. 565—66. 15/12. 1905. Wien. K. k. Generalprobieramt.) Woy.

J. Knett, *Indirekter Nachweis von Radium in den Karlsbader Thermen*. Die der chemischen Analyse nach barytfreien Thermen von Karlsbad setzen dennoch im Laufe der Zeit als Summarium eines äufserst spurenweisen Barytgehaltes kleine Schwerspatkristalle ab, welche radioaktiv sind, sich in der Dunkelkammer selbst photographieren und deshalb vom Vf. *Radiobaryt* genannt werden. Sie enthalten wahrscheinlich $RaSO_4$ und sind das erste uran- und thorfreie radioaktive Mineral. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **113**. 753—62; N. Jahrb. f. Mineral **1905**. 343. 30/12. 1905. Ref. Sachs.) Hazard.

L. Moser, *Die volumetrische Bestimmung des Bleies als Jodat*. Die Lsg. eines Bleisalzes gibt mit einer KJO_3-Lsg. in mäfsigem Überschufs einen in W. nahezu unl. Nd. von $Pb(JO_3)_2$. Man fällt die essigsaure oder schwach salpetersaure Lsg. mit einer gemessenen titrierten KJO_3-Lsg., füllt auf ein bestimmtes Vol., filtriert und titriert in einem Teil des Filtrats den Kaliumjodatüberschufs unter Zusatz von KJ und verd. H_2SO_4 mit Thiosulfat zurück. Das Verf. eignet sich besonders zu einer schnellen Prüfung von Bleizucker, von dem man 1 g in einem 200 ccm-Kolben mit W. löst, eventuell unter Zusatz von etwas Essigsäure, mit 70 ccm $^1/_{10}$-n. KJO_3-Lsg. fällt, auffüllt und 50 ccm des Filtrats titriert. (Chem.-Ztg. **30**. 9. 6/1.) Woy.

Charles P. Flora, *Bestimmung des Kadmiums mit der rotierenden Kathode.*

Verhalten des Kadmiumnitrats. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **20**. 454. — C. **1905**. II. 1388.) MEUSSER.

Charles P. Flora, *Bestimmung des Kadmiums als Oxyd.* Vf. bespricht die Verss., welche gemacht worden sind, Cd als Carbonat zu fällen und es nach seiner Überführung ins Oxyd als solches zu wägen. Dabei ist sorgfältig zu beachten, daſs durch abgeschiedene Kohle keine Reduktion zu Metall eintritt, welches sich beim Glühen merklich verflüchtigt. Diese Fehlerquelle ist indessen leicht auszuschalten, indem man ein Asbestfilter benutzt. Vf. gibt nun eine Reihe von Analysenresultaten, die unter Anwendung des Asbestfilters die Brauchbarkeit und Genauigkeit dieses Verf. aufzeigen. Bei der Fällung wurde Hitze und eine 10 %ig. Pottaschelsg. ohne Überschuſs angewendet. In einer anderen Versuchsreihe wird erwiesen, daſs die Fällung des Cd als Hydroxyd und Best. als Oxyd ebenfalls durchführbar, aber gegenüber der Carbonatmethode nicht zu empfehlen ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **20**. 456—58. Dez. 1905. Kent. Chem. Lab. YALE-Univ.) MEUSSER.

M. Puschin und **R. Trechcinski**, *Quantitative elektrolytische Trennungen des Zinns vom Nickel und Kobalt und des Kupfers vom Antimon.* Aus theoretischen Erwägungen folgt, daſs Metalle, die positiver als Wasserstoff sind, elektrolytisch aus sauren Lsgg. nicht abgeschieden werden können. Im Gegensatz hierzu zeigt aber die Praxis, daſs gerade Sn, Cd und Zn aus sauren, dagegen Co und Ni aus neutralen Lösungen elektrolytisch gefällt werden. Auf dieser Erfahrungstatsache basieren Vff. folgendes Verf. der elektrolytischen Trennung des Ni, resp. Co vom Sn: Einer neutralen Lsg. der Salze des Ni und Sn werden auf je 1 g Sn — 3 g NH_4-Oxalat + 15—20 g Oxalsäure zugefügt. Der sich bildende Nd. von Ni-Oxalat wird in der Fl. belassen, durch welche man einen elektrischen Strom (Stromspannung nicht unterhalb 2,2 Volt!) bis zur vollkommenen Abscheidung des Sn hindurchschickt. Hierauf wird der Nd. durch Zusatz von NH_3 und Erwärmen der Fl. gel. u. die Best. des Ni in dieser ammoniakalischen Lsg. nach dem OETTELschen Verf. ausgeführt. Ganz analog gestaltet sich die Trennung des Sn vom Co.

Nach Erfahrungen der Vff. wird Sb aus Ndd. der Metaantimonsäure in salpetersauren Lsgg. erst bei Stromspannungen von über 2,05 Volt elektrolytisch abgeschieden. Dementsprechend kann man durch geeignete Regulierung der Stromspannung aus derartigen salpetersauren Lsgg. das Cu quantitativ vom Sb trennen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 828—33. 26/11. 1905. Petersburg. Polytechnikum.) V. ZAWIDZKI.

Ladislaus Ekkert, *Analyse des pulverförmigen Karlsbader Salzes.* Die Zus. des pulverförmigen Karlsbader Salzes, das durch sehr rasches Verdampfen der konz. Sprudelquelle gewonnen wird, fand Vf. wie folgt: 1,531 % K, 0,036 % Li, 30,920 % Na, 10,990 % Cl, 30,320 % SO_3, 24,705 % HCO_3, 1,154 % CO_3, 0,002 % SiO_2, 0,007 % B_2O_3, 0,320 % W., 0,0014 % Fe, 0,00039 % Jod, Spuren Ca und Mg, oder zu Salzen gruppiert: 3,41 % K-, 0,19 % Li-Carbonat, 34,04 % Na-Hydrocarbonat, 1,77 % Na-Carbonat, 42,10 % Na-Sulfat, 18,14 % Na-Chlorid, 0,01 % Na-Tetraborat, 0,002 % Ferrioxyd, 0,002 % Kieselsäure, 0,00046 % Na-Jodid, 0,32 % H_2O, Spuren Ca und Mg. D^{17}. 2,3786. D^{17}. einer Lsg., welche in 100 ccm 10 g Salz enthält, 1,0759. Erwähnt sei noch, daſs die Borsäure nach der Methode von GOOCH und ROSENBLADT bestimmt wurde, die CO_2 nach dem L. W. WINKLERschen Verf., wonach die CO_2 in einem Gläschen mit Seitenrohr, in dem etwas Zn liegt, durch HCl, die aus einem aufgesetzten Scheidetrichter flieſst, entwickelt wird, durch eine mit $CaCl_2$ gefüllte U-Röhre hindurchgeht und in einem gewogenen Kaliapp., der unten bauchig erweitert, mit Lauge, oben mit festem KOH beschickt ist, absorbiert wird. Entwickelt sich keine CO_2 mehr, so läſst man die Zn-Stückchen aus dem Seiten-

rohr in das Entwicklungsgefäfs fallen und treibt so mit H_2 die letzte CO_2 durch die Absorptionsgefäfse. Den H_2 entfernt man durch Vorlegen einer evakuierten Glaskugel aus dem Kaliapp., indem man auf diese Weise vorher noch durch Kalilauge geleitete Luft in den App. saugt. Zur Jodbest. bediente sich Vf. des Vergleiches der Färbung, die das aus dem Salz frei gemachte Jod einer Chlf.-Schicht erteilte, mit einer bekannten Chlf.-Jod-Lsg., erhielt dasselbe Resultat aber auch bei einer Jodbest. nach dem L. W. WINKLERschen Verf. (JULIUS WESZELSZKY, Z. f. anal. Ch. **39**. 85; C. **1900**. I. 1139). (Chem.-Ztg. **29**. 1315—19. 27/12. 1905. Univ. Lab. v. THAN. Budapest.) LEIMBACH.

Carl Goldschmidt, *Über den Nachweis von Formaldehyd.* (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] **72**. 343; C. **1905**. II. 1833.) Zum quantitativen Nachweis von Formaldehyd eignen sich am besten folgende Rkk.: Mit *Dimethylanilin* u. H_2SO_4 entsteht die Verb. $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, die mit PbO_2 und Essigsäure blaues Tetramethyldiaminobenzhydrol gibt. — Formaldehydhaltige Lsgg. geben mit *Anilin* noch bis zu einer Verdünnung 1:20000 Trübung unter B. von Anhydroformaldehydanilin. — Beim Erwärmen von CH_2O mit *Tetrahydrochinolin* in schwefelsaurer Lsg. bei Ggw. von $FeCl_3$ entsteht der grüne Farbstoff $CH(C_9H_{10}NCl)_2$. *As-Methylphenylhydrazin* gibt eine gleiche Rk. — *Resorcin*-Natronlauge gibt Rötung. — Beim Erwärmen von CH_2O-Lsgg. mit HCl und *Phloroglucin* entsteht eine weifsliche Trübung. — CH_2O-Lsgg. geben bis zu einer Verdünnung 1:40000 mit salzsaurem *Phenylhydrazin*, $FeCl_3$ und H_2SO_4-Rotfärbung. — Mit salzsaurem Phenylhydrazin, *Nitroprussidnatrium* und konz. NaOH entsteht eine blaue, sich allmählich rötende Lsg. — Zur qualitativen Feststellung der Konzentration benutzt man die Erscheinung, dafs 30 bis 40 %ig. CH_2O-Lsgg. *Pyridin*- oder *Chinolinbasen* lösen, 25 %ig. nicht. (J. f. pr. Chem. [2] **72**. 536. 18/11. 1905.) BLOCH.

E. Baroni und **G. B. Guidi**, *Brauchbare Analysenmethode von brausendem Natriumtartrat, sogenanntem brausendem Magnesiumcitrat oder granulierter Brausemagnesia.* (Boll. Chim. Farm. **44**. 773—76. — C. **1905**. I. 902.) ROTH-Breslau.

H. Theodor, *Quantitative Kohlensäurebestimmung.* Wo direkte Titration wegen Unlöslichkeit oder Anwendung störender Salze nicht möglich ist, kann man die CO_2 in NaOH (von bekanntem CO_2-Gehalt) auffangen und unter Zuhilfenahme von $BaCl_2$ titrieren. Ist wenig CO_2 vorhanden, so kann man auch direkt titrieren (mit Phenolphtaleïn und Methylorange). Bei gröfseren Mengen benutzt man ebenfalls die beiden Indikatoren nacheinander, setzt aber vorher $BaCl_2$ zu. Das $BaCO_3$ löst sich bei gutem Rühren leicht in der S. Vf. löst in einem Erlenmeyerkolben mit dreifach durchbohrtem Stopfen (Rohr zum Ansaugen CO_2-freier Luft, Scheidetrichter, Gasentwicklungsrohr). Das CO_2 wird — unter Zwischenschaltung einer mit CO_2-freiem W. beschickten U-Röhre — in zwei Absorptionsflaschen mit hohlem Schliffstöpsel mittels 1-n. NaOH absorbiert. Ein Mitreifsen von HCl würde bei diesem Verfahren nichts schaden. (Chem.-Ztg. **30**. 17—18. 10/1. Breslau.) W. A. ROTH-Berlin.

Frank Sturdy Sinnatt, *Die Bestimmung von Pikrinsäureadditionsprodukten.* Die Methode von KNECHT u. HIBBERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1549; C. **1903**. II. 145) zur Best. von *Pikrinsäure* mit Hilfe von Titanchlorür läfst sich auch für andere Pikrate und Pikrinsäureadditionsprodd. verwenden. 25 ccm einer Lsg. von 0,200 g Naphtalinpikrat in 250 ccm A. wurden mit Titanchlorür titriert u. ergaben 99,49%. Pyridin- und Strychninpikrat ergaben 100,19, bezw. 99,69%. Zuweilen empfiehlt es sich, das Pikrat in HCl zu lösen. Angewandt wurde die Methode z. B. zur Best. des *Naphtalins* im Kohlengas, wobei das Naphtalinpikrat nach der Me-

thode von COLMANN und SMITH (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 128; C. **1900**. I. 877) abgeschieden, in A. gel. und titriert wird.) (Proceedings Chem. Soc. **21**. 297. 15/12. 1905.) POSNER.

Alfred Wöhlk, *Zur Untersuchung des Urotropins (Hexamethylentetramins).* Hexamethylentetramin gibt auch beim Kochen mit NaOH Stickstoff in Form von NH_3 nicht ab. Formaldehyd und Paraformaldehyd reduzieren auch schon bei gewöhnlicher Temperatur NESSLERs Reagens. Ammoniumsalze und Amine färben NESSLERs Reagens gelb bis braun. Auf diese Rkk. gründet Vf. eine schnelle Prüfung von Urotropin auf Verunreinigungen. Durch ein reines Präparat wird NESSLERs Reagens beim Kochen weder gefärbt, noch reduziert. (Z. f. anal. Ch. **44**. 765—66. Dez. [Mai] 1905. Kopenhagen. Pharm. Lehranstalt.) WOY.

C. Reichard, *Über eine Reaktion des Terpineols.* Erwärmt man einige Tropfen einer starken KCNS-Lsg. in einer Porzellanschale bis zum Erscheinen einer schwachen Salzkruste, gibt dann einen Tropfen Terpineol hinzu, mischt und läfst nunmehr einen Tropfen kons. H_2SO_4 an den Rand der Fl. gelangen, so beobachtet man das Auftreten intensiv braunroter, bisweilen auch blutroter, purpurroter und brauner Farbentöne, die bald in Gelb übergehen. *Terpinhydrat* und *Terpentinöl* geben die gleiche Rk. Ein Gemisch von Terpineol, Terpinhydrat oder Terpentinöl mit festem Natriumdisulfit wird durch einen Tropfen kons. H_2SO_4 prächtig blutrot gefärbt. (Pharm. Centr.-H. **46**. 971—72. 28/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

A. Böhme, *Die Anwendung der Ehrlichschen Indolreaktion für bakteriologische Zwecke.* Der Nachweis des Indols unter den Stoffwechselprodd. der Bakterien geschah bisher fast ausnahmslos durch KNO_2 und H_2SO_4 (Nitrosoindolrk.). Vf. empfiehlt die von EHRLICH angegebene, durch PRÖSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. **31**. 520; C. **1901**. I. 752) publizierte Dimethylaminobenzaldehydrk. zum Nachweis von Indol im erwähnten Falle. Das Dimethylaminobenzaldehyd ist, wie die meisten Aldehyde, befähigt, sich mit Indol unter Austritt von W. zu einem Rosindol zu verbinden, das hier die Leukobase eines intensiv roten Farbstoffs darstellt u. durch Oxydationsmittel leicht in diesen überzuführen ist. Als Lagg. werden benutzt: 1. 4 Tle. p-Dimethylaminobenzaldehydlsg. in 380 Tln. 96%ig. A. und 80 Tln. kons. HCl, und 2. Kaliumpersulfat in gesättigter wss. Lsg. Zu etwa 10 ccm der zu prüfenden Fl. (Bouillonkultur) werden 5 ccm der Lsg. 1 u. dann 5 ccm der Lsg. 2 zugesetzt. Bei Ggw. von Indol tritt sofort oder bei geringerer Konzentration binnen weniger Minuten eine intensive Rotfärbung auf; der Farbstoff ist in Amylalkohol l. Die Intensität der Färbung nimmt mitunter nach längerer Zeit wieder ab. Eine Beobachtungsdauer von 5 Minuten genügt. Die Rk. ist charakteristisch für das Indol (bezw. das α-Methylindol). Skatol, Skatolaminoessigsäure geben nach der obigen Vorschrift eine intensive, aber flüchtige blaue Farbe.

Während die Nitritrk. Indol nur in einer Verdünnung von 1:100000 anzeigt, tritt bei der EHRLICHschen Rk. noch in einer 10-fach gröfseren Verdünnung deutlichste Rotfärbung auf. Die EHRLICHsche Rk. zeigt nicht die Abhängigkeit von den relativen Mengenverhältnissen der aufeinanderwirkenden Substanzen, wie die Nitritrk.

Bouillon allein, ebensowenig Peptonwasser geben höchstens einen rosa Farbenton, der mit dem deutlichen Rot der Indolverdünnung 1:1000000 nicht zu verwechseln ist. Von den untersuchten Colistämmen gaben mit Ausnahme von 4 Stämmen aus pathologischen Prozessen beim Menschen und dem Darminhalt einer Katze alle die Indolrk., negativ fiel sie aus bei den Bakterien der Typhus-, Paratyphus- (Hogcholera-), Dysenterie-Gruppe. Nach dem Ausfall der EHRLICHschen Rk. kommt auch den

Geflügelcholerabacillen Indolbildung zu, was bisher nicht sicher festgestellt war. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 129—33. 24/11. 1905. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. experim. Therapie.) PROSKAUER.

Walter H. Lenton, *Die Analyse von gepulvertem Nux vomica-Extrakt.* Zur Strychninbest. in gepulvertem Extrakt von Nux vomica gibt Vf. in einem Scheidetrichter zu 10 ccm Ä. (0,720) und 10 ccm Chlf. 2 g Extrakt, dann 5 ccm 90 %ig. A. und 3 ccm konz. NH_3-Lsg. und schüttelt gut, schließlich noch 5 ccm W. und schüttelt wieder ca. 1 Minute lang. Die Ä.-Chlf.-Schicht trennt er dann ab und schüttelt sie mit 2 × 5 ccm 1 : 10 Ammoniumcarbonatlsg. durch. Die alkal. Mutterlsg. behandelt er noch zweimal mit Ä.-Chlf. und verfährt im übrigen ebenso. In den vereinigten Ä.-Chlf.-Lsgg. wird schließlich das Strychnin wie gewöhnlich bestimmt. (Pharmaceutical Journal [4] **21**. 864. 23/12. [14/12.*] 1905. Liverpool.) LEIMBACH.

P. Harang, *Nachweis und Bestimmung der Trehalose in den Pflanzen mit Hilfe der Trehalase.* Die Trehalose, $[\alpha]_D$ in wasserfreiem Zustande = +197° 3′, reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht und wird durch verd. SS. und Trehalase in 2 Mol. Glucose gespalten. Stimmt also die Differenz der Ablenkung vor und nach der Spaltung, wie sie sich aus der unter dem Einfluß der Trehalase entstandenen Glucosemenge durch Rechnung ergibt, mit den polarimetrischen Ablesungen überein, so kann man auf die Ggw. von Trehalose schließen und die Menge dieser Hexobiose bestimmen. — Zur Gewinnung einer aktiven, gut zu konservierenden *Trehalase* säte Vf. einige Conidien von Aspergillus niger auf RAULINscher Nährlsg. aus, ließ dieselbe bei 33° bis zum Erscheinen der ersten Fruchtträger stehen, nahm die Fl. dann aus dem Brutschrank heraus, goß die Nährlsg. ab, ersetzte dieselbe 5—6 mal alle 24 Stunden durch destilliertes W preßte die M. zwischen Fließpapier ab, zerrieb sie, ließ sie 3 Stunden mit der 4-fachen Gewichtsmenge 95 %ig. A. in Berührung, saugte ab, trocknete bei 33° und pulverisierte. 0,5 g dieses Pulvers spaltet 1 g Trehalose, gel. in 100 ccm W., bei 33° in weniger als 48 Stunden.

Um in Pilzen die Trehalose mit Sicherheit bestimmen zu können, bedarf es verschiedener Vorsichtsmaßregeln. Zunächst ist der Pilz möglichst rasch zu verarbeiten, dann sind sämtliche andere Reservestoffe, die ebenfalls mit dem Aspergilluspulver reagieren, zuvor zu entfernen und eventuell im Pilz vorhandene Enzyme zu zerstören. Man zerschneidet die Pilze sogleich nach ihrer Ernte und wirft sie in das gleiche Vol. sd. 80 %ig. A., läßt die Fl. 10 Minuten kochen, darauf erkalten, preßt ab und wiederholt den Prozeß mit einer neuen Menge sd. 80 %ig. A. Man filtriert die alkoh. Auszüge, destilliert das Filtrat im Vakuum auf den zehnten Teil des Gewichts der frischen Pilze ab, setzt 4 Vol. 80 %ig. A. zu, läßt über Nacht absetzen und dekantiert die klare Fl. Den in einigen ccm W. verteilten Rückstand nimmt man mit 4 Vol. 80 %ig. A. wieder auf, erhitzt die Fl. 20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden, läßt erkalten und dekantiert nach dem Absetzen. Die vereinigten, klaren Fll. dampft man nach dem Filtrieren im Vakuum zur Trockne, nimmt den Rückstand in gesättigtem Thymolwasser wieder auf, so, daß 100 ccm Lsg. z. B. 200 g Pilz entsprechen, und läßt auf diese Fl. die Trehalase bei 33° einwirken. Nach beendigter Einw. ermittelt man das Drehungs- und Reduktionsvermögen und überzeugt sich von der Übereinstimmung der berechneten und abgelesenen Rotation. Neben dem regelrechten Vers., z. B. 100 ccm Pilzauszug mit 1 g Aspergilluspulver bei 33°, laufen 2 blinde Verss.; man erwärmt einerseits einen anderen Teil des Pilzauszuges ohne Aspergilluspulver und andererseits 100 ccm Thymolwasser mit 1 g Aspergilluspulver. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 16—20. 1/1.) DÜSTERBEHN.

Adrian John Brown u. **Edmund Theodor Millar**, *Die Bildung von Tyrosin*

bei der tryptischen Proteolyse. (*Vorläufige Mitteilung.*) Mit Hilfe der kürzlich (Trans. Guinness Research Lab. **1903**. Vol. I. Part I.) von MILLAR beschriebenen Methode zur direkten Best. des *Tyrosins* durch Bromierung, untersuchen die Vff. den Verlauf der proteolytischen Umsetzung. Die bisherigen Resultate sind die folgenden. Die genannte Best.-Methode ist bei Ggw. von Proteïnen u. deren ersten Spaltungsprodd. anwendbar. Tyrosin ist nicht ein späteres Prod. der tryptischen Proteolyse, wie gewöhnlich angenommen wird; vielmehr wird der Tyrosinkern gespalten, und das ganze Tyrosin wird zu Beginn der Umsetzung in Freiheit gesetzt. Die Beständigkeit des Proteïntyrosinkerns gegen peptische Hydrolyse wird bestätigt. Die Einw. der tryptischen und peptischen Enzyme auf Proteïne, welche einen Tyrosinkern enthalten, zeigt Übereinstimmung mit der von E. FISCHER u. ABDERHALDEN beobachteten Einw. der gleichen Enzyme auf Polypeptide mit einem Tyrosinkern. Die Beobachtungen der Vff. scheinen ein Mittel zu liefern, um *Enzyme* von peptischer und tryptischer Natur zu unterscheiden. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 286 bis 287. 15/12. 1905.) POSNER.

J. Lewkowitsch, *Dikafett.* Geschälter Samen von Irvingia Barteri Hooker aus South Nigeria enthielt 54,3% *Dikafett*, dessen Gehalt an freien Fettsäuren 3,35% betrug. Das Fett hatte die D^{40}_{40}. 0,9140, F. (im Kapillarrohr) 38,9°, E. 29,4 bis 27,2°, VZ. 244,5. Jodzahl 5,2%, REICHERT-WOLLNYsche Zahl 0,42%, Unverseifbares 0,73%, mittleres Mol.-Gew. der Fettsäuren 214, E. der Fettsäuren 34,8°. Stearinsäure fehlte. Die Zus. des Fettes, über dessen V. und Gewinnung einiges mitgeteilt wird, entspricht der Angabe von OUDEMANS, daſs es aus Myristin und Laurin bestünde; doch muſs die Anwesenheit von etwas Ölsäure zugegeben werden. (The Analyst **30**. 394—95. Dez. [1/11.*] 1905.) HAHN.

J. Dugast, *Bestimmung des Alkoholgehaltes der Weine.* Nach einem Hinweis auf den Wert einer genauen Best. des A. im *Weine* gibt Vf. eine Übersicht über die bisher vorgeschlagenen physikalischen u. chemischen Verff., u. erörtert sodann eingehend die Best. des A. mittels *Ebullioskop* und *Alkoholometer*, die Prinzipien, auf denen diese App. beruhen, ihre Aichung und die mit ihrer Anwendung verbundenen Fehlerquelllen. Besitzt man richtige Instrumente, u. wendet man eine vorhergehende Dest. an, so muſs man bei sorgfältiger Arbeit mit beiden App. übereinstimmende Werte erhalten. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 549—61. November 1905. Algier. Agronom. u. önolog. Stat.) MACH.

Ludwig Kràmszky, *Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Weine.* Die NEUBAUER-LÖWENTHALsche Methode gibt nicht allein die Menge des Gerbstoffes, sondern eine Summe der Mengen des Gerbstoffes und Farbstoffes an. Auſser diesem prinzipiellen Fehler ist die Methode auch etwas umständlich. Für jeden Fall bedarf es groſser Übung, um mit dieser Methode bei Weinen tadellose Resultate zu erhalten. CARPENE, JEANNE PI und BARILLOT haben zur Abscheidung der Gerbstoffe Fällung durch Zinkacetat in ammoniakal. Lsg. empfohlen. Eine Kritik dieser Methode hat Vf. in der Literatur nicht gefunden, doch ihre Brauchbarkeit durch eingehende Verss. festgestellt. Man macht 50 ccm Rotwein oder 100 cm Weiſswein ammoniakal. und fällt mit 20 ccm einer Lsg. von Zinksulfat, zu deren Bereitung man 25 g Zinksulfat in W. l., mit NH_3 bis zur Wiederauflsg. versetzt, weitere 300 ccm NH_3 zugibt und zum Liter auffüllt. Nach Ausscheidung des Nd. wird der Inhalt des Becherglases auf 300 cm mit w. W. verd. und stehen gelassen. Der abgesetzte Nd. wird mit h., schwach ammoniakal. W. öfters dekantiert und zuletzt durch einen Goochtiegel filtriert, gut ausgewaschen, bei 100—130° getrocknet, gewogen verascht. Sodann oxydiert man den Tiegelinhalt mittels einiger Tropfen

konz. HNO_3, dampft diese vorsichtig ab und glüht. Die Differenz des getrockneten und des geglühten Nd. gibt das Gewicht des Gerbstoffes.

Vf. Verss. ergaben Folgendes: Ammoniakal. Zinksulfatlsg. scheidet den Gerbstoff aus reinen Gerbstofflsgg. vollständig aus. Mittels der ammoniakal. Zinksulfatlsg. gefundene Werte stimmen gut mit den nach der NEUBAUER-LÖWENTHALschen Methode erhaltenen überein. Die n. Bestandteile der Weine haben keinen Einfluſs auf die Fällung des Gerbstoffes mit ammoniakal. Zinksulfatlsg., daher ist diese Methode zur Best. des Gerbstoffgehaltes der Weine geeignet. Ammoniakal. Zinksulfatlsg. fällt den Farbstoff des Weines nicht, daher auch die nach der NEUBAUER-LÖWENTHALschen Methode gefundenen Werte, welche die Summe von Gerb- und Farbstoff angeben, höher sind. (Z. f. anal. Ch. **44**. 756—65. Dez. 1905. Budapest. Labor. der kgl. ungar. Reichsanstalt.) WOY.

Otto Mayer. *Nachweis von Acetessigsäure im Harn*. Zum Nachweis von Acetessigsäure im Harn über- oder unterschichtet man einige ccm einer Mischung von 5 ccm Eisenchloridlsg. und 95 ccm NaCl-Lsg. (1 + 3) mit etwa dem gleichen Vol. Harn. Bei Anwesenheit der S. entsteht ein bordeauxroter Ring, über dem sich eine Schicht von gelblichweifsem Ferriphosphat bildet. Ein rosaroter Ring tritt nach einem Gehalt des Harns von ca. 0,01 % Acetessigsäure auf; der ungefähre Gehalt läfst sich dadurch ermitteln, daſs man den Harn so weit verd., bis die Rk. eben noch eintritt. — Zur Vermeidung etwaiger, durch Anwesenheit von Acetaten, Rhodaniden, Phenolen, Salicylaten, Pyrazolonen etc. bedingter Täuschungen beseitigt man in einer Harnprobe die etwa vorhandene Acetessigsäure durch 5 Min. langes Kochen und wiederholt die Rkk. mit einer anderen Probe. Einen weiteren Teil des Harnes versetzt man mit H_2SO_4, extrahiert etwaige Diacetessigsäure mit Ä. u. prüft den ätherischen Auszug wie oben. Salicylsäure wird dem angesäuerten Harn durch Chlf., worin Acetessigsäure unl. ist, entzogen. Die Ggw. von Acetessigsäure muſs stets mit Aceton nachweisbar sein. (Pharm. Zeitung **50**. 1001—2. 29/11. 1905.) BLOCH.

A. Manea, *Methode zur Ermittlung der Gallusgerbsäuren in den Gerbstoffmaterialien*. Die Best. der Gallusgerbsäure bietet deshalb Schwierigkeiten dar, weil es kaum gelingt, sie von den anderen Bestandteilen, wie Gallussäure etc., die mit der Haut keine Verb. bilden können, zu trennen. Nach Vf. werden aber, wenn man eine bestimmte Menge einer Gerbsäurelsg. in ein Gemisch bestimmter Mengen Essigsäure und von neutralem Bleiacetat bestimmter Verdünnung gibt, einzig und allein die Gallusgerbsäuren durch das Blei gefällt, während alle anderen Substanzen gel. bleiben. Zur Ausführung dieser Methode verwendet Vf. eine Lsg. von 840 ccm einer neutralen, 10 %ig. Bleiacetatlsg. mit 60 ccm Eg. 54 ccm dieses Reaktivs werden mit 600 ccm W. verd. und mit so viel ccm der betreffenden zu prüfenden Gerbsäurelsg. versetzt, als Fällung eintritt. Der Nd. wird k. filtriert u. möglichst schnell mit w. W. gewaschen. Bei zu langer Dauer der Filtration hat man besonders bei der Analyse an Gallussäure reicher Lsgg. die Fällung von gallussaurem Blei zu fürchten. 1 g des reinen Bleitannats entspricht 0,5563 g reiner Gallusgerbsäure. *Eichenrinde* ergab nach dieser Methode 8,1 % Gallusgerbsäure, während nach älteren Methoden weit höhere Zahlen — 13 % — gefunden wurden. Die Differenzen nach dieser Methode lagen unter 0,5 %. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest **14**. 471—74. Sep.-Okt. 1905.) ROTH-Breslau.

S. R. Trotman und **J. E. Hackford**, *Strychnintannat und seine Anwendung in der Analyse von Gerbstoffmaterialien*. Wie bereits TROTMAN und WOOD (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 1071; C. **1905**. I. 263) gezeigt, ist die von PARKER und PAYNE

(J. Soc. Chem. Ind. **23**. 648; C. **1904**. II. 859) empfohlene Collinmethode auch nach neueren Unterss. der Vff. als Standardmethode kaum anzunehmen, da das Collin in seiner Zus. nicht konstant ist und gegenüber Handelspeptonen, Albumosen, Gelatine oder dergl. keine Vorteile bietet. Zur Best. der Gallusgerbsäure suchten Vff. dieselbe durch Substanzen bekannter Zus., im Gegensatz zu den bisher in der Gerbanalyse üblichen Verff., zu fällen und fanden, daſs *Strychnin* ein in W. unl. Tannat bildet, ohne mit Gallussäure in Rk. zu treten. Auf diese Weise läſst sich noch $^1/_{10000}$ Tannin nachweisen. Dabei entsteht die *Verb.* $C_{21}H_{22}N_2O_2C_{14}H_{10}O_9$, in trockenem Zustande ein weiſses, amorphes Pulver. — Zur Analyse der *Gerbstoffmaterialien* werden diese in der gewöhnlichen Weise oder zweckmäſsiger im SOXHLETschen App. mit A. unter Anwendung elektrischer Erwärmungsvorrichtungen (vgl. Vff., J. Soc. Chem. Ind. **23**. 1137) extrahiert. Nach dem Einengen auf etwa 50 ccm wird behufs Fällung von Harzen und ähnlichen Körpern, die durch den A. mitextrahiert sind, mit W. zu 100 ccm aufgefüllt, durch einen trockenen Goochtiegel filtriert, 25—50 ccm des Filtrats behufs Best. der unl. Gerbstoffe zur Trockne verdampft und in weiteren 25 ccm des Filtrats die Gerbsäure ermittelt. Zu diesem Zweck werden die letzteren in einem 250 ccm-Kolben mit W. verd. und eine Lsg. von 0,25 g Strychnin in etwa 50 ccm A. und 50 ccm W. hinzugegeben. Nach dem Durchschütteln filtriert man in üblicher Weise durch einen mit Asbest versetzten Goochtiegel, trocknet die Tannate zweckmäſsig in einem Vakuumofen, wie er leicht mittels einer groſsen, festaufsitzenden und gut verschlossenen Glasglocke, die eine elektrische Lampe trägt und dadurch auf 60° erwärmt wird, bereitet werden kann, und wägt. — Die folgende Tabelle enthält die nach der Methode der Vff. erhaltenen Zahlen verglichen mit den nach der PROCTERschen Methode gefundenen Werten in %:

	Gerbstoffe nach PROCTER	L. Nichtgerbstoffe nach PROCTER	Gerbstoffe nach Vff.	L. Nichtgerbstoffe nach Vff.
Sumach	25,48	15,2	23,56	17,84
Mastix	11,30	18,70	5,086	24,928
Lärche	8,60	6,86	6,648	9,752
Birke	7,22	6,55	5,50	7,55
Gambier	59,68	21,76	8,40	71,80
cutch (?)	40,10	2,38	26,32	20,50
Divi-Divi	28,32	22,40	23,22	35,20
Myrobalanen	29,80	20,92	18,15	16,21
Tamariske	—	—	11,63	14,61

Verss., Tannin durch $CuSO_4$, Bleiacetat, FEHLINGsche Lsg., organische Basen und andere Alkaloide zu bestimmen, haben bisher keine befriedigenden Ergebnisse geliefert. — In der Diskussion werden Bedenken gegen die Extraktion mit A. geäuſsert und weitere Unterss. über das Verhalten der verschiedenen Tannine gegen Strychnin gefordert. (J. Chem. Soc. Ind. **24**. 1096—1100. 15/11. [20/10.*] 1905. Nottingham.) ROTH-Breslau.

M. Meisser u. **H. Sachs**, *Ein Verfahren zum forensischen Nachweis der Herkunft des Blutes* (*Ablenkung hämolytischer Komplemente*). MORESCHI berichtete über eine Art der antikomplementären Serumwrkg., welche auf dem Zusammenwirken von zwei Substanzen beruht, einer im Serum des vorbehandelten Tieres vorhandenen und einer zweiten, die sich im Serum derjenigen Tierspezies (oder einer nahe verwandten) findet, deren Serum zur Vorbehandlung gedient hat (Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 37). Da in den Verss. MORESCHIs zur Erzeugung des anti-

komplementären Effektes die allergeringsten Mengen ($^1/_{10000}$ ccm) Normalserums genügt hatten, so haben Vff. diese Beobachtung für den Nachweis geringster Mengen Menschenblutes, wie er in der forensischen Praxis gefordert wird, benutzt. Wenn man Menschenserum mit einem Antiserum vermischt, welches man durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Menschenserum gewonnen hat, so hat man ein Gemisch, welches Komplement zu binden befähigt ist. Fügt man ihm ein Serumhämolysin hinzu, so muſs dieses daher unwirksam sein. Nur Menschen- u. Affenserum bewirken die Aufhebung der Hämolyse; alle übrigen herangezogenen Serumarten haben sich als unwirksam erwiesen. Man hat es demnach mit einem für das Menschenserum spezifischen Phänomen zu tun, welches so auſserordentlich fein ist, daſs es sehr leicht ermöglicht, $^1/_{1000}$ ccm, fast stets $^1/_{10000}$ und zuweilen noch $^1/_{100000}$ ccm Menschenserum nachzuweisen. Die Blutdifferenzierung gelang auch in Extrakten aus vor 3 Monaten an Leinwand angetrockneten Blutflecken.

Ob die Methode der WASSERMANN-UHLENHUTHschen überlegen ist, müssen weitere Verss. zeigen. Jedenfalls kann sie als Kontrolle und Ergänzung dieses Präzipitierungsverf. schon heute gelten. Der Mechanismus des beschriebenen Verf. wird von den Vff. auf die komplementbindende Funktion der mit spezifischen Ambozeptoren beladenen Eiweiſskörper des Blutes zurückgeführt. (Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 44. Frankfurt a/M. Kgl. Inst. f. exper. Therapie. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

E. E. Basch, *Untersuchung eines Speisewasserreinigers.* Vf. unterzieht die Mitteilungen von REDENBACHER und ADAM (Z. f. ges. Brauw. **28**. 757; C. **1905**. II. 1836) einer kritischen Besprechung und weist auf einige auffällige Widersprüche in den Angaben betr. der in Anwendung kommenden Kalk- und Sodamengen hin. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 7—8. 30/12. 1905.) WOY.

E. Stütz, *Thermitanwendung in Amerika.* Vf. gibt einen ins einzelne gehenden Bericht von den Fortschritten, welche die Einführung des Thermits in 18 Monaten auf den verschiedensten Gebieten gemacht hat. (Journ. Franklin Inst. **160**. 435 bis 454. Dez. [18/10.] 1905.) MEUSSER.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.* (*Zur Abhandlung von Dr. Winteler.*) Verfasserin stellt gegenüber WINTELER (Z. f. angew. Ch. **18**. 1655; C. **1905**. II. 1516) fest, daſs bei Ausführung des Kontaktprozesses mit Röstgasen nicht eine Zerstörung des Pt durch As Schwierigkeiten bereitet, sondern, wie zuerst von ihr erkannt wurde, daſs As selbst in minimalen Mengen (als „Kontaktgift“) die katalytische Wirksamkeit der Platinkontaktmasse in hohem Maſse und dauernd herabsetzt. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1902. 1/12. [5/11.] 1905. Ludwigshafen a. Rh.) BLOCH.

Georg Schliebs, *Ventilatoren im Schwefelsäurekammerbetrieb.* Für die Aufstellung von Ventilatoren im Schwefelsäurekammerbetrieb kommen besonders drei Plätze in Betracht: 1. Unmittelbar hinter den Öfen, noch vor dem Gloverturm; 2. Unmittelbar vor oder zwischen den Gay-Lussactürmen; 3. Zwischen Glover und erster Kammer. Stellung 1 arbeitet sehr gut, solange die Temperatur hoch genug ist, um Kondensation von As_2O_3 zu verhindern, hat aber den Nachteil, daſs der Ventilator mehr als das doppelte Gasvolumen als hinter dem Glover zu fördern hat. Stellung 2 ist die ungünstigste, da der Ventilator keine Besserung des Kammerganges oder Produktionserhöhung herbeiführt, wenn das System ausreichenden

natürlichen Zug mit guter Regulierung hat, und da er, wenn das System namentlich in seinem vorderen Teil grofse Zugwiderstände bietet, nur so weit Abhilfe schaffen kann, dafs der Unterdruck in den Kammern den Betrieb nicht schädigt. Am günstigsten ist Stellung 3; man kann dabei mit beliebigem Zug in den Öfen, Staubkammer und Glover u. mit Über- oder Unterdruck in den Kammern arbeiten. Die Haltbarkeit der aus Hartblei oder verbleitem Gufseisen hergestellten Ventilatoren ist abhängig von dem durch die Umdrehungsgeschwindigkeit bedingten gröfseren oder geringeren mechanischen Angriff der S. auf das Pb.

Gegenüber der Abhandlung von LÜTY (Z. f. angew. Ch. 18. 1253; C. 1905. II. 934) betont Vf. folgendes: Bei der Anwendung eines geteilten Glovers ist nicht diese Teilung, sondern die Anwendung des Ventilators mafsgebend. Ein Ventilator am Ende des Systems, der nach LÜTY nur durch Vorschaltung eines LUNGEschen Plattenturmes vor rascher Zerstörung geschützt werden kann, hielt sich dort 5 Jahre ohne Lungeturm und funktioniert seitdem zwischen Glover und erster Kammer. Wassereinspritzung wirkt nicht nur am besten bei hohen Kammern (LÜTY), sondern gibt bei niederen Kammern gleich gute Erfolge, die besten beim Tangentialsystem. (Z f. angew. Ch. 18. 1900—2. 1/12. [20/9.] 1905. San Francisco.) BLOCH.

Otto N. Witt, *Über technisch-chemische Unterrichtslaboratorien und die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs.* (Rede bei Eröffnung des neuen technisch-chemischen Institutes der techn. Hochschule zu Charlottenburg). Redner schildert die unter besonderer Berücksichtigung der künftigen Lebensstellung der Studierenden erfolgte Einrichtung des Institutes, dann die Notwendigkeit und Geschichte der *Nutzbarmachung des Luftstickstoffs* für chemische Industrie u. landwirtschaftliche Düngung. Die grundlegende Beobachtung über die Oxydierbarkeit des Luftstickstoffs durch den Luftsauerstoff rührt nicht von BUNSEN, sondern von CAVENDISH (1781) her. Praktisch wird bisher das FRANKsche Verf. der Darst. von Calciumcyanamid (Kalkstickstoff), welches ohne weiteres als Düngemittel verwendbar ist, ausgeübt, wichtiger ist aber die Oxydation von N zu HNO_3 nach BIRKELAND u. EYDE, welches Verf. vom Redner ausführlich erklärt, demonstriert und an Tafeln erläutert wird. Dieses zweite Verf. beruht darauf, dafs der Flammenbogen eines mäfsig hoch gespannten Wechselstromes in einem magnetischen Felde die Form einer Scheibe annimmt, in dem eine Reihenfolge von nach zwei Richtungen fliehenden Flammen zu Stande kommt. Und gerade diese von dem magnetischen Felde in der umgebenden Luft zerpeitschten Flammen veranlassen nach BIRKELAND eine aufserordentlich starke Verbrennung des Luftstickstoffs. Die vertikale Wechselstromflammenscheibe wird nach EYDE in flache, mit Kupfer gepanzerte Öfen aus feuerfestem Ton eingeschlossen, durch welche ein kräftiger Strom von Luft gejagt wird. Der Ofen ist zwischen die Pole eines kräftigen, durch Gleichstrom erregten, dosenförmigen Elektromagneten eingebaut, die kupfernen, innen durch W. gekühlten Elektroden kommen sich so nahe, dafs Kurzschlufs eintreten würde, wenn nicht die zerblasende Wrkg. des magnetischen Feldes den nötigen Widerstand hervorbrächte. Der Ofen wird mit 5000 Volt Spannung betrieben, verbraucht 500—700 Kilowatt, die Flammenscheiben haben reichlich 2 m Durchmesser; neuerdings wird eine horizontale Anordnung der Flamme geprüft. Der derzeit in Notodden im Hitterdal in Norwegen befindliche technische Betrieb liefert 500—600 kg wasserfreie *Salpetersäure* pro Kilowattjahr.

Die den Öfen entströmende elektrisierte Luft ist ein Gemisch von O und N mit kaum 2% *Stickoxyd*, das durch überschüssigen O freiwillig in *Stickstoffperoxyd* (*Untersalpetersäure*) übergeht. Letzteres gibt in inniger Berührung mit W. Salpetersäure und NO, welches wieder zu NO_2 oxydiert wird. Von grofser Bedeutung ist die Absorptionsanlage. Die dem Ofen entströmenden heifsen Gase werden ihrer

Wärme in nutzbringender Weise (Heizung von Dampfkesseln, Konzentration der erhaltenen Nitratlaugen, Antrieb von Dampfturbinen zwecks Elektrisierung der Luft) entkleidet, und durchwandern, so gekühlt, langsam grofse, mit feuerfesten Steinen ausgelegte Türme, in welchen NO sich zu NO_2 oxydiert, gelangen dann in die Absorptionstürme aus Granit, die mit Quarz gefüllt sind, über welche ununterbrochen ein Strom über den Querschnitt gleichmäfsig verteilten W. herabfliefst. Die unten abfliefsende HNO_3 wird durch Montjus immer wieder nach oben gedrückt u. reichert sich so bis zu einem Gehalt von 50% an. Den Wassertürmen folgen mit Kalkmilch gespeiste hölzerne Türme u. eine mit festem Kalk beschickte Kammer; hier wird das NO, das noch in den Gasen enthalten, teilweise auch zu NO_2 oxydiert ist, als *Calciumnitrit* fixiert. Diese Laugen werden in geschlossenen App. mit einem Teil der in den Granittürmen gewonnenen HNO_3 übersättigt, die dabei entweichenden konz. salpetrigen Gase werden in die Granittürme zurückgeleitet und dort leicht absorbiert. — Die verd. HNO_3 wird mit Kalkstein neutralisiert, das $Ca(NO_3)_2$ eingedampft, geschmolzen und in eiserne Trommeln abgelassen, wo es erstarrt. Das *Calciumnitrat* ist in Form des pulverigen und nur sehr wenig hygroskopischen *basischen Salzes* vorzüglich als Düngemittel verwendbar; es zerfällt im Ackerboden mit Feuchtigkeit u. Kohlensäure in Kalk und normales Nitrat und verdient namentlich für kalkarme Böden den Vorzug vor Chilesalpeter; es ist ferner von Perchlorat u. allen Chlor-Na-Verbb. frei. — Ebenso leicht kann der N der Luft durch Elektrisierung in Form von *Nitriten* gewonnen werden, was für die Farbenindustrie von Wichtigkeit ist. — Die Produktion in Notodden beträgt zurzeit per Tag 1500 kg wasserfreie HNO_3 oder die entsprechende Menge $Ca(NO_3)_2$. (Die Chem. Ind. **28**. 699—707. 1/12. [25/11.*] 1905.) BLOCH.

L. **Franchet**, *Untersuchungen über die Bildung der Metallreflexe auf der Oberfläche der Töpferwaren.* Vf. erzielte derartige Reflexe durch Zusatz von Ag-, Cu- und Bi-Salzen zu einer bei 970° verglasenden Glasur aus 12 Tln. Quarz, 10,5 Tln. Pegmatit, 2 Tln. Kaolin, 20 Tln. Sand, 30 Tln. Mennige, 19,2 Tln. Borax, je 2 Tln. Borsäure und K_2CO_3 und 1,8 Tln. NaCl. Verwendet wurden 3 Typen; Typ I. bestand aus 100 Tln. Glasur, 10 Tln. Kaolin und 2 Tln. Silbercarbonat, Typ II. aus 100 Tln. Glasur, 10 Tln. Kaolin, je 1 Tl. Zinkoxyd und Zinnoxydul, 0,5 Tln. Silbercarbonat und 3 Tln. CuO, Typ III. aus 100 Tln. Glasur, 10 Tln. Kaolin, 4 Tln. Bismutsubnitrat, 2 Tln. Silber- und 1 Tl. Kupfercarbonat. Die Glasur wurde in üblicher Weise auf die Steingutwaren aufgetragen und gebrannt. Die Reduktion, d. h. die Erzielung der Reflexe, gelang am besten durch Einw. von Leuchtgas auf die bis zur beginnenden Rotglut abgekühlten Waren. Die Reduktion ist in 10 Minuten erreicht, die Einw. darf 30 Minuten nicht übersteigen. Bei der Reduktion der Silberglasur entsteht zunächst ein metallischer Messing-, dann ein ebensolcher Goldton, weiterhin bilden sich wenig- oder nichtmetallische, gelbbraune, braunschwarze und schwarze Töne. Typ III. liefert eine perlmutterglänzende, blaue, eine Mischung von Typ I. und III. eine grüne Tönung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1020—22. [11/12.* 1905.].) DÜSTERBEHN.

L. **Franchet**, *Über die von den Arabern zur Herstellung von Metallreflexen auf Glasuren benutzten Verfahren.* (Vgl. vorst. Ref.) Das im 9. Jahrhundert von den Arabern, später von den Mauren und im Mittelalter in Südfrankreich und Italien benutzte Verf. bestand darin, wie 2 alte Handschriften melden, ein Gemisch von 26,87 Tln. CuS, 1,15 Tln. Ag_2S und 71,98 Tln. Ocker (arabische Formel), bezw. aus 24,74 Tln. CuS, 1,03 Tln. Ag_2S, 24,74 Tln. HgS u. 49,49 Tln. Ocker (italienische Formel) mit Essig anzureiben, die M. auf die bereits glasierten Gefäfse aufzustreichen, sie nochmals bei etwas niedrigerer Temperatur zu brennen und sodann

die Reduktion durch den Rauch von grünem Ginster zu bewirken. — Vf. hat folgende 6 Formeln für die Herst. dieser Metallreflexe aufgestellt: 1. 30 Tle. Kupfercarbonat, 70 Tle. Ocker. — 2. 28 Tle. Kupfercarbonat, 2 Tle. Silbercarbonat, 70 Tle. Ocker. — 3. 3 Tle. Silbercarbonat, 12 Tle. Wismutsubnitrat, 85 Tle. Ocker. — 4. 5 Tle. Kupferoxalat, 1 Tl. Silbercarbonat, 10 Tle. Wismutsubnitrat, 84 Tle. Ocker. — 5. 20 Tle. CuS, 25 Tle. SnO, 55 Tle. Ocker. — 6. 95 Tle. Kupfercarbonat, 5 Tle. Silbercarbonat. Das Silbercarbonat kann durch AgCl ersetzt werden. — Das betreffende Gemisch wurde mit etwas Traganth angerieben, die M. mit W. verdünnt und auf die glasierten Töpferwaren aufgestrichen. Die so vorbereiteten Gefäfse wurden dann von neuem bei 650° gebrannt und nach einem der vom Vf. kürzlich beschriebenen Verf. (durch Brennstoffe, wie Holz, Kohle, Harz, Teer, bezw. durch Leuchtgas oder Zucker) reduziert. Die erhaltenen verschiedenartigen Metallreflexe stimmten mit denjenigen der Araber und Italiener völlig überein. Die Ggw. von freiem oder gebundenem S ist also unnötig, ferner können sämtliche anorganische und organische Cu- und Ag-Salze verwendet werden, auch ist der Zusatz von Ocker entbehrlich. Zinnober ist ohne Einfluſs auf den Prozeſs, irgend ein Pflanzenschleim ist dem Essig vorzuziehen, auch die Verwendung von Ginster ist nicht absolut erforderlich. — Die Intensität und Tönung der Reflexe hängt ab von der Dauer der Reduktion und der Art der Glasur. Die Glasuren mit Cu, Fe, Sb und Ni als Farbgrundlage sind, vor allem wenn Sn zugegen ist, die geeignetsten zur Herst. von Reflexen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1237—40. [26/12.* 1905.].)

DÜSTERBEHN.

F. Foerster, *Über das Gieſsen des Tons.* Die vielen Bemühungen, Tongefäſse durch Gieſsen zu formen, sind dadurch erfolgreich geworden, daſs man den Ton mit W. von geringem Gehalt an starkem, einbasischen Alkali aufschwemmte und im Gipsgefäſs unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln einbrachte, wenn die Glasierbarkeit erhalten bleiben sollte. Durch den Alkalizusatz konnte die Gieſsbarkeit des Tons schon mit 40—45 % W. erzielt werden. Dieses Verf. hat sich auch bei der Herst. von Glashafen mit Tonen, die durch Chamotte gemagert worden waren, nach dem Vorschlage von WEBER bewährt. Bisher war das gleiche Ziel durch das „Faulen" des Tons erzielt worden, jedenfalls auch dann dadurch, daſs z. B. aus Feldspat Alkali in Lsg. ging. Vf. versucht, eine theoretische Deutung der Alkali-Wrkg. zu geben, indem er von der Überzeugung ausgeht, es bei den Tonen mit den kolloidalen sehr nahe verwandten Stoffen zu tun zu haben. Die Wesensgleichheit wird durch das Verhalten unter dem Einfluſs eines elektrischen Gefälles dargetan, die Elektroosmose wird besprochen und der in elektrischer Beziehung u. im Verhalten gegen Elektrolyte hervortretende Gegensatz. Die hier interessierende Tonaufschwemmung, ist eine solche negativ geladener Teilchen, wird durch SS. gefällt, durch kleine Alkalimengen erhalten, wie ja das Experiment der leichteren Gieſsbarkeit beweist.

In einer Reihe von Verss. an verschiedenen Tonen wurden die quantitativen Beziehungen der Wassermengen mit und ohne Alkali aufgesucht, welche die Gieſsbarkeit zur Folge hatten. Dabei zeigte sich der Zusammenhang zwischen Gieſsbarkeit der Tone und Grad der Verteilbarkeit in W., da nur die feinsten, schwer absitzenden, nicht filtrierbaren Tone die Eigenschaft haben, daſs ihre Gieſsbarkeit durch Alkali beträchtlich erhöht wird. Durch $^1/_{20}$-n. Kalkwasser wird die Gieſsbarkeit nicht erhöht, sondern dadurch sogar die Wrkg. des Alkalis herabgesetzt. Zusätze von Verbb., welche den Kalkgehalt vermindern oder beseitigen, lassen aber die Wrkg. des Alkalis wieder in Erscheinung treten. Hierdurch erklärt sich daher, daſs eine ca. $^1/_{10}$-n. Na_2CO_3-Lsg. genügt, die störende Wrkg. des $Ca^{..}$ im Löthhainer Ton so weit zurückzudrängen, also kaum 10 % der im gleichen Volumen vorhandenen Hydroxylionen einer $^1/_{10}$-n. NaOH zur Verflüssigung genügt. Der

Umstand, daſs die Glasierbarkeit beim unvorsichtigen Eingieſsen in die Gipsform leidet, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daſs dabei gröſsere Mengen Gips gel. werden und die Verflüssigung plötzlich aufheben. (Die Chem. Ind. **28**. 733—40. 15/12. 1905.) MEUSSER.

A. E. Outerbridge, *Neueste Fortschritte in der Metallurgie.* Eine Ansprache, welche an die Mitglieder der Mining and Metallurgical Section of the Franklin Institut über Stahl, dessen Nebenprodukte, Eisen-Silicium, Aluminium etc. gerichtet wurde. (Journ. Franklin Inst. **160**. 401—20. Dez. [19/10.] 1905.) MEUSSER.

Henry Louis, *Die Aufbereitung der Erze.* In dem Vortrage werden die verschiedenen Aufbereitungsmethoden kurz geschildert. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1208 bis 1212. [9/11. 1905].) ETZOLD.

Ernst Kraynik, *Hochofengase beim Hängen der Gichten.* Bekanntlich üben eigenartige, noch nicht genügend aufgeklärte chemische Vorgänge beim Hängen der Gichten im Hochofen einen bedeutenden Einfluſs auf die Zus. der Gase aus. Betriebsanalysen der in der Zeit derartiger Störungen an der Gicht entnommenen Gasproben zeigten, daſs derartige Gase gröſsere Mengen Sauerstoff als beim n. Betriebe, und ferner gröſsere Schwankungen im Gehalt an CO und CO_2 aufwiesen u. schwere KW-stoffe enthielten. Der beträchtliche O-Gehalt der Gase rührt wahrscheinlich aus dem Winde her; bei den Schwankungen des CO- und CO_2-Gehaltes handelt es sich wohl um die bekannte Erscheinung des Hin- und Herschwankens der Reduktionsvorgänge, während das Auftreten schwerer KW-stoffe nur in den Proben beobachtet wurde, die an der Gicht entnommen wurden, aber nie in Proben aus der Leitung. Bei Ggw. gröſserer Mengen schwerer KW-stoffe entströmte das Gas dem Probenahmerohr als schwerer Nebel von fettigen Wasserdämpfen u. verschmierte ein mit Glaswolle gefülltes, in den Gasstrom eingeschaltetes Glasrohr alsbald durch ölige Kohlenstaubteilchen. Der zur B. dieser KW-stoffe notwendige H stammt wahrscheinlich aus der Feuchtigkeit der Erze (5—30%). Übrigens lieſsen sich neben den schweren KW-stoffen noch sogar reichliche Mengen ungebundenen H nachweisen. Jedenfalls wird man durch regelmäſsige Gasanalyse nach Vf. die geringste Störung, namentlich aber Hochofenexplosionen, vorher erkennen können. (Stahl u. Eisen **25**. 1437—39. 15/12. 1905.) ROTH-Breslau.

C. Dichmann, *Über die Verarbeitung flüssigen Roheisens im basisch zugestellten Martinofen.* Vf. tut an praktischen Beispielen dar, daſs der Martinofen alle anderen für die Stahlerzeugung benutzten App. übertrifft, da er fast unabhängig im Betriebe von den Schwankungen der Hochöfen sich zeigt. Auch bei Beibehaltung der alten Arbeitsweise, wonach der Einsatz vom Beginn des Chargierens bis zum Abstich des fertigen Materials in demselben Ofen verbleibt, dortselbst fertig gemacht u. alsdann bis zum letzten Rest vergossen wird, ist der gewöhnliche basische Martinofen im Stande, sowohl in Bezug auf die Produktionssteigerung, als auch auf die Höhe des Ausbringens dieselben günstigen Resultate zu erzielen, welche der Talbotprozeſs und das BERTRAND-THIELsche Verf. für sich in Anspruch nehmen. (Stahl u. Eisen **25**. 1337—46. 1/12. und 1429—37. 15/12. 1905. Jurjewski-Sawod.) ROTH-Breslau.

Lawrence Addicks, *Elektrolytisches Kupfer.* Vf. bespricht die Verwendungsarten von Kupfer, das besonders in der Elektrizitätsindustrie eine groſse Rolle spielt u. dazu sehr rein sein muſs. Geeignet ist dazu hauptsächlich Elektrolytkupfer, welches nach bekanntem Verf. in H_2SO_4 höherer Konzentration leicht von Verunreinigungen befreit und auf einen Gehalt von 99,93 Cu gebracht werden kann.

Allerdings erniedrigt eine Verunreinigung von 0,0013 % As oder 0,0071 % Sb die Leitfähigkeit um 1 %, während gerade diese Elemente schwierig zu beseitigen sind. Eine graphische Darst. zeigt im Original den Einfluſs der Verunreinigungen von Ag, Au, Bi, Pb, S, Te, O, Zn, Li-Sn, Fe, Sb, Al, As, P auf die Leitfähigkeit. Eine zweite Kurventafel gibt ein Bild von den Widerständen im Elektrolyten H_2SO_4 mit 3 % $CuSO_4$; ein zu groſser Gehalt an letzterem setzt die Leitfähigkeit beträchtlich herab. Die S. soll nicht stärker als 13 %ig sein. Der Übergangswiderstand ist am gröſsten bei stark sauren Elektrolyten und niedrigen Temperaturen. Die auftretenden Widerstände verteilen sich etwa folgendermaſsen. An den Metallen 15 %, im Elektrolyten, inklusive Übergangswiderstand, 60 %, Kontakte 20 %, C. E. M. F. 5 %. Gewöhnlich beträgt die Stromdichte 12—13 Amp. pro Quadratfuſs, bei bewegtem Elektrolyten, in manchen Anstalten, 17—20 Amp. Die Leitfähigkeit von Drähten und Barren ist niemals so groſs als die des Kathodekupfers, das zu ihrer Herstellung diente. Mit der Besprechung der Schmelzung des Kupfers unter Oxydation und Reduktion und der günstigsten Bedingungen nach Anordnung der Bäder, besonders nach dem „Vielfachsystem", schlieſst der Vf. (Journ. Franklin Inst. **160**. 421—83. Dez. [12/10.] 1905.) MEUSSER.

H. Pellet, *Die Verluste bei der Diffusion. Die Aufbewahrung des Rübenbreies. Die Aufbewahrung des Diffusionssaftes.* Im Anschluſs an frühere Mitteilungen von H. u. L. PELLET (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 993 und 1258; C. **1905**. II. 362 u. 795) weist Vf. darauf hin, daſs MINZ in Übereinstimmung mit früheren Befunden des Vfs. bei gewöhnlicher Analyse mittels h. wss. Digestion u. bei der Analyse nach wss. Digestion ohne Bleiessig (die Kolben wurden fast unter den gleichen Bedingungen wie bei der Diffusion vor der Klärung mit Bleiessig erhitzt) identische Resultate erhalten hat.

Die weiteren Untersuchungen von MINZ, nach denen *Zuckerverluste* bei der Aufbewahrung des Rübenbreies in geschlossenen Gefäſsen sich erst erheblich später bemerkbar machten als in offenen, in denen sie bereits nach 4 Stunden 0,10 % erreichten, stehen ebenfalls im Einklang mit früheren Beobachtungen des Vfs.

Wie CLAASEN gefunden hat, wird die Konservierung des Diffusionssaftes durch antiseptische Mittel nicht sichergestellt. Zu der neuerdings von HERMANN empfohlenen häufigen Probenahme mit sofortiger Analyse bemerkt Vf., daſs die gezogenen Muster bei möglichst beschleunigter Abkühlung sich ohne Nachteil 2 Stdn. aufheben lassen, und daſs die Konservierung sich noch viel länger ausdehnen läſst, wenn nur sorgfältigst gereinigte Gefäſse verwendet werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 537—41. November 1905.) MACH.

René Vasseur, *Die „Redos", ihre Anwendung in der Zuckerfabrik und in der Raffinerie.* Vf. berichtet über die günstigen Resultate, die man mit der in letzter Zeit sehr in Aufnahme kommenden Anwendung des neutralen kristallisierten *Calciumhydrosulfits*, CaS_2O_4, dessen technische Reindarst. in haltbarer Form DESCAMPS gelungen ist, u. das kurz mit „Redo" bezeichnet wird, erzielt hat. Das Prod., das sich in alkal. Lsg. unter B. von $CaSO_3$ u. H_2 zersetzt, wirkt antiseptisch, vermindert die Viskosität, entfärbt fast vollständig und anhaltend u. bewirkt keine Inversion. In Rücksicht auf die bequeme Anwendung, die keine Änderung der gewöhnlichen Fabrikationsweise bedingt, und auf die ökonomischen Vorteile, für die Vf. einige Berechnungen aufstellt, verdient das Produkt nach Vf. weitgehendste Beachtung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 541—45. Nov. 1905.) MACH.

H. Schnegg, *Formaldehyd als Desinfektionsmittel für den Brauereibetrieb.* Vf. zeigt, daſs sich Formaldehyd noch in einer Verdünnung bis ½ % sehr gut zur

Desinfektion von Leitungen aus Metall und Gummi, Holzgefäßen, Wandungen, Pflastern etc. in Brauereien eignet. Bei seiner starken keimtötenden und entwicklungshemmenden Kraft genügt neben einer gründlichen mechanischen und Wasserreinigung unter Umständen schon eine Einwirkungsdauer von 2 Stdn.; längere, bis 24 Stdn. dauernde Desinfektion erhöht die Wirksamkeit. Die Wrkg. ist so anhaltend, daſs im allgemeinen eine wöchentlich einmalige Desinfektion auch in der wärmeren Jahreszeit zur Vermeidung einer gröſseren Organismenansammlung genügt. Metalle, Gummi, Holz, Bottichlack etc. werden nicht angegriffen. Für die Anwendung von Formaldehyd sprechen ferner seine fast unbegrenzte Haltbarkeit, seine Unschädlichkeit, die Eigenschaft, durch einmalige Benutzung an desinfizierender Kraft fast nichts einzubüſsen, u. sein geringer Preis. Der Geruch macht sich bei Verwendung einer $^1/_2$%ig. Lsg. in keiner Weise unangenehm bemerkbar. (Z. f. ges. Brauw. **28**. 807—10. 820—24. 1/12. 8/12. 1905. Weihenstephan.) BLOCH.

Hermann Kropff, *Betrachtungen über das Darren.* Nach einer kurzen Besprechung der Prozesse, die sich während des Darrens im Grünmalz abspielen, kritisiert Vf. einige Arten der Ausführung von Darranlagen, die den aufgestellten Grundsätzen nicht entsprechen. Eine gute Darre ist wie folgt zu bauen und zu leiten: Da die Oberhorde der Zweihordendarre diejenige ist, auf welcher der Charakter des Malzes vorbereitet wird, so muſs vor allen Dingen dafür gesorgt sein, daſs hier ein ganz gleichmäſsiges Trocknen vor sich gehen kann, daſs die Temperatur unter dieser, bezw. im Malz auf der Oberhorde unabhängig von der Unterhorde beliebig reguliert werden u. man beliebig schnell oder langsam trocknen kann, daſs auch die Temperatur an allen Stellen der Ober- und Unterhorde möglichst gleich ist. Das Darren soll, sowohl bei hellem, als auch bei dunklem Malz so lange bei schärfstem Luftzuge und niedrigster Temperatur erfolgen, bis die Hälfte des im Grünmalz vorhanden gewesenen W. entzogen ist, damit so wenig als nur möglich von dem im Malz vorhandenen unl. Eiweiſs in l., nicht gerinnbares Eiweiſs übergeführt wird. Von diesem Zeitpunkt muſs in der Behandlung der Malze eine wesentliche Verschiedenheit eintreten. Helles Malz soll nun bei kräftigem Luftsuge und langsam steigender Temperatur auf der Oberhorde so lange weiter gedarrt werden, bis der Wassergehalt auf etwa 6 % gesunken u. die Temperatur im Malz auf etwa 50° gestiegen ist. Nun wird es auf der Unterhorde innerhalb 8 Stunden auf etwa 80° erhitzt u. 4 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, damit möglichst viel von dem vorhandenen l. Eiweiſs in gerinnbares überführt werden kann. Das dunkle Malz dagegen soll, wenn es nur noch etwa 20 % Feuchtigkeit enthält, bei möglichst geringer Luftzufuhr schnell auf 67—70° erhitzt werden, um die B. derjenigen Zuckerarten zu begünstigen, welche dem Charakter des dunklen Malzes entsprechen. Ist dieses in genügender Weise geschehen, das Malz auf der Unterhorde aber noch nicht fertig gedarrt, so muſs der Weiterbildung der besonderen Zuckerarten durch vermehrte Luftzufuhr u. Temperaturerniedrigung vorgebeugt werden. Auf der unteren Horde soll dann das Malz bei steigender Temperatur und allmählich verringerter Ventilation weiter gedarrt werden, um schlieſslich bei einem Wassergehalt von etwa 3—4 % und etwa 100° mehrere Stunden lang abgedarrt zu werden. Auf solche Weise lassen sich Malze mit viel l., nicht gerinnbarem Eiweiſs, die stets Störungen im Betriebe geben, vermeiden. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 1—3. 6/1. Erfurt.) WOY.

Wilhelm Biltz, *Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. IV. Mitteilung: Zur Kenntnis der Farblacke.* Gemeinschaftlich mit **Kurt Utescher**. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4143—49. 29/12. [2/12.]1905. — C. **1905**. II. 1842.) PRAGER.

L. E. Andés, *Surrogate in der Lackfabrikation.* Vf. bespricht die in der Lackindustrie aufkommenden und üblichen Surrogate, deren Darst. und Anwendung zur Herst. neuer, billiger Prodd. man im allgemeinen als einen Fortschritt bezeichnen muſs. Die Verschneidung guter Fabrikate mit derartigen Surrogaten ist natürlich durchaus zu verurteilen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 9—10. Januar.) ROTH-Breslau.

A. M. Wright, *Analysen neuseeländischer Kohlen.* Es werden 14 Analysen von Steinkohlen und 4 von Braunkohlen angeführt, nach denen die Kohlen teils jeder Konkurrenz gewachsen sind, teils nur lokalen Wert besitzen. In der Diskussion wird für die vollkommene Oxydation des S das Rösten mit Natriumcarbonat empfohlen. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1213—14. [13/9. 1905]. Sydney.) ETZOLD.

E. Ott, *Die Verwertung des Gaswassers in kleineren Betrieben.* In kleineren Gaswerken lohnt sich meist weder der Transport des Rohwassers, noch dessen Aufarbeitung durch Dest. Da auch das bloſse Unschädlichmachen gröſsere Schwierigkeiten bereitet, schlägt Vf. als das Einfachste für solche Werke die Überführung des NH_3 in ein fixes Salz vor, u. zwar durch direkten Säurezusatz u. nachfolgendes Eindampfen der erhaltenen verd. Sole durch irgendwelche Abhitze (heiſse Rauchgase.) Als SS. verwendet man am besten Schwefel- oder Salzsäure billiger Herkunft (Abfallsäuren). Bezüglich der technischen Seite dieses Vorschlages verbreitet sich Vf. in ausführlicher Weise. (J. f. Gasbel. **48**. 902 u. 1157—58. 7/10. u. 30/12. 1905. Zürich. Gaswerk.) HÖNIGSBERGER.

Johannes Paessler, *Über Kamatchilrinde.* Diese von Saipan, einer Insel der Marianen, stammende Rinde ist bereits im Tropenpflanzer (**1904**. Nr. 12) kurz beschrieben worden. Danach handelt es sich um die Rinde von Pithecolobium dulce, einem zu den Leguminosen, Abteilung der Mimoseen, gehörigen, ursprünglich aus Mexiko stammenden Baum. FENDLER hatte bei der Analyse einen Gerbstoffgehalt von rund 25% festgestellt. Vf. fand, daſs die Rinde von älteren und von jüngeren Stämmen fast den gleichen Gerbstoffgehalt aufwies, 27,7, bezw. 27,4% neben 4,3, bezw. 5,8% Nichtgerbstoff, 55,0—53,8% Unl. und 13% W. Ein anderes gutes Durchschnittsmuster enthielt 29,3% gerbende Substanz, von der 23% ll. war, und 56% Nichtgerbstoffe, von denen 0,2% traubenzucker- und 0,4% rohrzuckerartige Stoffe waren. Danach ist Kamatchilrinde für solche Leder, bei deren Gerbung eine reichliche Säurebildung erwünscht ist, wie z. B. Unterleder, weniger geeignet. Kamatchilrinde gibt dem Leder eine sehr lichte Farbe, die aber unter Einw. des Lichtes allmählich rot wird, wie das ja auch bei anderen Gerbstoffen, z. B. dem Quebrachoholz, einzutreten pflegt. Bei praktischen, von MENSING ausgeführten Gerbverss. ergab sich, daſs die Kamatchilrinde sich zur Gerbung von Oberleder verwenden läſst, daſs man aber in der Praxis sie zweckmäſsig in Kombination mit anderen Gerbmaterialien, wie z. B. Eichen- und Fichtenlohe, benutzen wird. Man hat es nach Vf. wie bei der Malettorinde (vgl. Vf., Collegium **1905**. 224. 232. 237; C. **1905**. II. 723) mit einem sehr beachtenswerten Gerbmaterial zu tun, das, wenn es in genügender Menge u. zu mäſsigem Preise zu beschaffen wäre, sicher eine Stellung in der Lederindustrie sich erobern würde. (Collegium **1905**. 397—404. 16/12. 1905. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 1a. Nr. 166469 vom 3/1. 1905. [21/12. 1905].

Henry Livingston Sulman, Hugh Fitzalis Kirkpatrick Picard und **John Ballot**, London, *Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen unter Verwendung von Öl und Wasser.* Das bekannte Verf. der Aufbereitung von Erzen unter Verwendung von Öl u. W. soll nun in der Weise ausgeführt werden, dafs das zerkleinerte, in W. oder wss. Lsgg. unter Zugabe von nur wenig Öl oder dergleichen zwecks Ölung sämtlicher oder bestimmter Metalle oder Metallverbb. durch Verrühren behandelte Erz zunächst der freien Luft oder einer sonstigen Atmosphäre, zweckmäfsig aufserhalb des Verrührungsbades ausgesetzt u. dann erst auf eine Wasseroberfläche geführt oder mit W. geschlemmt wird. Die Ölschicht auf den Erzteilchen mufs so gering sein, dafs dieselben dadurch ohne die nachfolgende Luftbehandlung noch nicht zum Schwimmen gebracht werden; erst durch die nachfolgende Luftbehandlung werden sie nun befähigt, mit Leichtigkeit abgeschwemmt und von dem Gang und den ungeölten Teilchen vollkommen getrennt zu werden, da letztere u. der Gang sofort in den frischen Wassermengen untersinken. Wird dieses angesäuert, so werden durch dasselbe etwa zufällig mit geölte Gang- oder ähnliche Teilchen, welche nicht geölt werden sollen, entölt und dadurch zum Sinken veranlafst. Das Verf. wird mittels eines quergeneigten Rüttelschlemmherdes ausgeführt (vergl. auch die Pat. 163 750 und 164 605; C. **1905**. II. 1297 und 1613).

Kl. 8k. Nr. 166350 vom 12/5. 1904. [22/12. 1905].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., *Verfahren zum Wasserdichtmachen von Faserstoffen (Gespinsten, Geweben, Leder, Papier und dergleichen).* Um Faserstoffe porös wasserdicht zu machen, werden sie zuerst mit wss. Emulsionen aus Ammoniumsalzen wasserunlöslicher Fettsäuren oder Harzsäuren einerseits und Fetten, Wachsen, festen KW-stoffen, Paraffin, Ceresin oder dergleichen, event. unter Zugabe von Ölen andererseits in der Wärme getränkt u. hierauf, vorteilhaft in der Wärme, getrocknet, um aus den Ammoniumsalzen das Ammoniak abzuspalten und zuletzt heifs behandelt (gebügelt, kalandriert oder dergleichen). Auf diese Weise werden die in wasserlösliche Form auf die Faser gebrachten Imprägnierungsmittel auf dieser selbst fixiert.

Kl. 12k. Nr. 165486 vom 6/11. 1902. [13/12. 1905].

Karl Kellner, Wien, *Elektroden für elektrolytische Apparate.* Die neuen Elektroden sollen bei solchen elektrolytischen Apparaten verwendet werden, welche der Herst. von Verbb. dienen, die sich durch die Vereinigung der Kathoden- und der Anodenprodd. bilden; es soll dabei verhindert werden, dafs die gebildete Verb., insbesondere das bei der Elektrolyse von Kochsalzlsgg. gebildete *Hypochlorit* durch anodische Oxydation oder kathodische Reduktion wieder zerstört wird. Dies wird dadurch erreicht, dafs die Elektroden ⌐- oder ⌐-förmig und entweder voll oder gitterförmig aus einem oder aus zwei verschiedenen Stoffen angefertigt werden, und in dem aus mehreren durch Scheidewände getrennten Zellen bestehenden App. derart angeordnet sind, dafs niedere Zwischenwände von denselben in der Art durchdrungen oder überbrückt werden, dafs der obere Teil einer solchen Elektrode über den unteren der nächstfolgenden zu liegen kommt, so dafs die beiden Teile einer Elektrode mit entgegengesetzten Vorzeichen funktionieren.

Kl. 12i. Nr. 165278 vom 14/7. 1904. [2/12. 1905].

Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Roeßler, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Zinkperborat.* Haltbare Perborate, außer den Alkalisalzen, sind bisher nicht dargestellt; überraschender Weise lassen sich nun aber Salze des Zinks mit der Überborsäure von unbegrenzter Haltbarkeit verhältnismäßig leicht erhalten, wenn man *Natriumsuperoxyd* oder Natriumsuperoxydhydrat und *Borsäure* oder *Natriumperborat* auf Zinksalze, oder *Zinksuperoxydhydrat* auf Borsäure einwirken läßt. Die Ausbeute an aktivem Sauerstoff ist nicht weit von der theoretischen entfernt, d. h. man erhält den größten Teil des als Superoxyd angewendeten aktiven Sauerstoffs in Form von Zinkperborat, was bei der Darst. des Zinksuperoxyds bekanntlich nicht der Fall ist. Außerdem übersteigt der Gehalt an aktivem Sauerstoff in dem neuen Körper beträchtlich den des Zinksuperoxyds, so daß sich schon daraus eine wesentliche Anteilnahme der Borsäure an der Reaktion ergibt. Die so erhaltenen neuen Körper stellen weiße, amorphe, lockere Pulver dar, die sich ganz so verhalten wie Zinkborate, indem sie beim Auswaschen Borsäure an die Waschflüssigkeit abgeben, wozu auch eine geringe Menge an aktivem Sauerstoff tritt. Das Prod. soll vorzugsweise in der Medizin (Dermatologie) Verwendung finden, wozu es ja seiner Zus. nach in hervorragender Weise geeignet ist.

Kl. 12i. Nr. 165279 vom 30/10. 1904. [2/12. 1905].

(*Zus.*-Pat. zu Nr. 165278 vom 14/7. 1904; vgl. vorstehend.)

Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Magnesiumperborat.* In gleicher Weise wie nach dem Hauptpatent läßt sich nun auch Magnesiumperborat darstellen, wenn man in den dort beschriebenen Verff. die Zinksalze durch Magnesiumsalze ersetzt. Das bisher noch nicht bekannte Magnesiumperborat ist ein weißer, amorpher Nd. und gleicht, abgesehen von seinem Gehalt an aktivem Sauerstoff, in seinen wesentlichen Eigenschaften dem Magnesiumborat. Beim längeren Behandeln mit W. geht saures Magnesiumperborat in Lsg. unter Hinterlassung von basischen Magnesiumperborat, so daß man allein durch Behandeln mit W. ein mehr oder weniger basisches, d. h. eine wechselnde Menge von Borsäure und aktiven Sauerstoff enthaltendes Prod. erhält. Daß im vorliegenden Prod. wirklich Magnesiumperborat und nicht nur ein Gemenge von Magnesiumsuperoxyd und Borsäure vorliegt, folgt, abgesehen von den äußeren und chemischen Eigenschaften des neuen Körpers, auch daraus, daß die Ausbeute an aktivem Sauerstoff fast theoretisch ist, d. h. man erhält den größten Teil des als Superoxyd angewendeten aktiven Sauerstoffs in Form von Magnesiumperborat, während beim Magnesiumsuperoxyd die Ausbeute bekanntlich sehr viel zu wünschen übrig läßt. Außerdem ist, was praktisch sehr in Betracht kommt, der Gehalt an aktivem Sauersoff in Magnesiumperboraten wesentlich höher als bei dem Magnesiumsuperoxyd. Das Magnesiumperborat ist von großer Haltbarkeit und soll in der Medizin und Bleicherei Verwendung finden.

Kl. 12i. Nr. 166152 vom 14/8. 1903. [8/12. 1905].

Adolf Wultze, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure.* Bei diesem Verf. zur Darst. von *Kohlensäure* wird zunächst *Kohlenoxyd*, bezw. solches enthaltende Gase erzeugt, welche dann unter Ausnutzung der Verbrennungswärme zu Kohlensäure verbrannt werden. Dabei wird das aus einem Generator austretende Kohlenoxyd, bezw. kohlenoxydhaltige Gas derart geteilt abgeführt, daß der eine Teil in h. Zustande durch eine Luftpumpe zunächst zur Verbrennungskammer, dann zum Kocher zum Zwecke der Auskochung der Kohlensäure-(Bicar-

bonat-)lauge, u. schliefslich zum mit Carbonatlauge gespeisten Absorber gesogen wird; der andere Teil dagegen wird von einem Explosionsmotor, dessen Abgase sich mit dem ersten Teil der Generatorgase in oder vor der Verbrennungskammer vereinigen, angesogen, um mittels dieses zweiten Teiles der Gase die für den Betrieb (Luftpumpe etc.) notwendige mechanische Kraft gleichzeitig zu schaffen. Es wird also durch eine Minderzuführung von Sauerstoff, als zur direkten Kohlensäuredarstellung nötig, zunächst ein Zwischenprod. erzeugt, dessen chemische Eigenschaften eine Energieaufspeicherung bedingen. Diese Energie, welche bei direkter Kohlensäuredarstellung im Generator lediglich einen heifseren Generatorgang zur Folge hätte, also einen gewissen Übelstand herbeiführen würde, der nur schwer durch Ausnutzung der hohen Temperatur kompensiert werden könnte, ist also hier zunächst örtlich verlegt, dann aber auch gleichzeitig örtlich geteilt worden, indem sie, statt im Generator verhältnismäfsig wertlos zu bleiben, an zwei anderen Orten mit aufserordentlich technischem und wirtschaftlichem Vorteil benutzt werden kann. Die aufserhalb des Generators verlegte und dort ausgelöste Energie wird an zwei verschiedenen Stellen verwendet, einmal zur Beheizung des Auskochkessels für die gesättigten Kohlensäurelaugen und dann an anderer Stelle als Quelle für die mechanische Kraft, welche im Betriebe des Systems gebraucht wird.

Kl. 12i. Nr. 166153 vom 23/10. 1903. [8/12. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 166152 vom 14/8. 1903; vgl. vorstehend.)

Adolf Wultze, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, dafs die zur Verbrennung der vom Generator direkt der Verbrennungskammer zugeführten Gase bestimmte Luft ganz oder teilweise in die Rohrleitung hinter dem Explosionsmotor eingeführt und auf diesem Umwege zur Verbrennungskammer geleitet wird. Hierdurch werden die Abgase hinter dem Explosionsmotor derart verdünnt, dafs etwa unverbrannt entweichenden Gasgemischen die Explosibilität genommen ist.

Kl. 12i. Nr. 166557 vom 3/6. 1904. [18/12. 1905].

Georg Krell, Bruchhausen bei Hüsten i. Westf., *Einrichtung zur Konzentration von Schwefelsäure.* Die Einrichtung bezweckt eine leichtere Reinigung derjenigen Schwefelsäurekonzentratoren, bei welchen die Schwefelsäure beim Durchfliefsen durch eiserne Rohre erhitzt wird. In einem Bleibade liegen mehrere, miteinander durch Kniestücke verbundene Eisenrohre, welche die S. nacheinander durchfliefst. Jedes dieser Eisenrohre ist an einem seiner Enden mit einem nach unten gehenden Stutzen versehen, an den sich je ein Schlammsammler anschliefst, ein Gefäfs, welches, abgesehen von einem an seinem unteren Ende vorgesehenen Mannlochstutzen zur Entfernung des Schlammes, im übrigen vollkommen geschlossen ist. Dieser Schlammsammler ist dauernd und ganz mit Schwefelsäure gefüllt, welche, da sie vollkommen aufserhalb der Säurezirkulation liegt, auch kalt bleibt. Ferner ist an der Stirnwand jedes einzelnen Rohres, und zwar am oberen Teil, eine verschliefsbare Öffnung angebracht, durch die ein geeignetes Instrument eingeführt werden kann, um den Schlamm zum Schlammsammlerstutzen heranzuziehen u. so das Schlammsammeln zu befördern. Der Niveauhalter des ganzen Systems wird, um das Innere der Rohre für die Bewegung des Schlammschabers freizuhalten, am besten in bekannter Weise aufserhalb des Systems angebracht.

Kl. 12i. Nr. 166598 vom 1/7. 1903. [19/12. 1905].

Ernst Hoppe, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure aus ihren Bestandteilen.* Zur Darst. von Salzsäure u. Bromwasserstoffsäure aus ihren Bestandteilen bringt man das Gemisch der Bestandteile in

feuchtem Zustande mit durch W. in der Wärme zersetzlichen Metallchloriden, bezw. -bromiden in der Wärme in Wechselwrkg. Die Rkk. verlaufen z. B. bei Anwendung von Zinkverbb. nach folgenden Gleichungen:

$$1.\ ZnCl(OH) + Cl + H = ZnCl_2 + H_2O,$$
$$2.\ ZnCl_2 + H_2O = ZnCl(OH) + HCl, ZnCl(OH) + H_2O = Zn(OH)_2 + HCl.$$

Die technische Darst. kann in verschiedener Weise geschehen. So kann man das vorzugsweise bei der Elektrolyse von Kochsalz-, Chlorkalium- und ähnlichen Chloridlsgg. auftretende Gemenge von Chlor und Wasserstoff nach Sättigung mit Wasserdampf bei geeigneter Temperatur entweder über poröse Körper leiten, die mit den zu zersetzenden Metallchloriden gefüllt oder mit deren konz. wss. Lsgg. getränkt sind, oder im Gegenstrom auf die Chloridlsgg. einwirken lassen, indem die Gase den herabträufelnden Fll. entgegenströmen, oder die wss. Lsgg. der Metallchloride durchstreichen lassen, was sich unter Druck oder Unterdruck, z. B. durch Absaugen der Gase aus den Elektrodenräumen, erreichen läfst. — Die Wrkg. beruht in allen Fällen auf einer abwechselnden Zers. des vorhandenen, bezw. gebildeten Chlorids durch die Wärme u. einer vorübergehenden Neubildung von Chlorid durch das einwirkende Gasgemisch. Als Chlorid eignen sich die Chloride, deren Lsgg. auf Lakmus sauer reagieren, und zwar aufser den *Chloriden des Aluminiums, Zinks u. Zinns auch die des Magnesiums, Antimons, Kadmiums, Wismuts u. Bors*, ferner *die des Eisens, Chroms u. Mangans*, bezw. Mischungen dieser Chloride.

Kl. 12i. Nr. 166599 vom 22/6. 1904. [21/12. 1905].

Schlamp vom Hofe & Cie., Ges. für Einrichtung von Säurefabriken m. b. H., Aachen, *Turmartiger Absorptionsapparat für Schwefelsäureanhydrid.* Der turmartige Absorptionsapp. besteht aus mehreren aufeinander ruhenden Abteilungen, deren jede durch eine Zwischenwand so geteilt ist, dafs einerseits eine mit treppenförmigem Boden u. pfannenartig ausgebildeter Decke versehene Kühlkammer mit einer von der Decke ausgehenden Rohrschlange entsteht, u. andererseits eine mit durchlochtem Boden und durchlochter Decke versehene Absorptionskammer, oberhalb welcher die Rohrschlange ausmündet, gebildet wird. Dabei sind die Kammern derart übereinander angeordnet, dafs immer eine Absorptions- über eine Kühlkammer und eine Kühl- über eine Absorptionskammer zu liegen kommt, während gleichzeitig über der obersten Abteilung eine Kappe mit Eintrittsöffnungen für die Absorptionsschwefelsäure vorgesehen ist, welche mit ihren zahnartig ineinandergreifenden Wänden eine mit der obersten Turmabteilung kommunizierende Mischkammer ergibt. Die zur Absorption der Schwefelsäureanhydriddämpfe dienende Schwefelsäure wird in diese Kappe eingeführt, und zwar starke und schwache an verschiedenen Stellen. Ist die Mischkammer genügend gefüllt, so dafs die Schwefelsäure durch die mittlere Austrittsöffnung der Kappe austreten kann, so gelangt diese Schwefelsäure in die Pfanne der obersten Abteilung, tritt durch deren Rohrschlange, wobei sie abgekühlt wird, und gelangt alsdann in die Absorptionskammer dieser Abteilung, wo sie durch die in letzterer enthaltene körnige M. rieselt, um von der Pfanne der zweiten Abteilung aufgenommen zu werden. Dieser Vorgang wiederholt sich so oft, als Abteilungen vorhanden sind. Während die Schwefelsäure von oben nach unten die einzelnen Abteilungen in der oben beschriebenen Weise durchwandert, steigen die in die unterste Abteilung eintretenden Schwefelsäureanhydriddämpfe von unten nach oben empor, kühlen sich in jeder Abteilung an dem treppenförmig gestalteten Boden der Kühlkammer ab und werden beim Durchtritt durch die Absorptionskammer teilweise von der in entgegengesetzter Richtung kommenden Schwefelsäure absorbiert, während der Rest der Schwefelsäureanhydriddämpfe in die nächst höher gelegene Abteilung eintritt, sich dort am Boden von deren Kühl-

kammer weiter abkühlt u. durch die Absorptionskammer dieser Abteilung aufsteigt, wobei ein weiterer Teil der Dämpfe absorbiert wird.

Kl. 12i. Nr. 166745 vom 14/7. 1904. [21/12. 1905].

R. Cellarius, Sergiefski-Possad, Rufsl., *Verfahren und Vorrichtung zum Befreien der Kammergase der Schwefelsäurefabrikation von fertig gebildeter Schwefelsäure.* Um die an sich bekannte Kondensation der in den Kammergasen bereits gebildeten Schwefelsäure wirksamer zu gestalten, werden die aus der ersten Kammer austretenden Gase vor Eintritt in die zweite Kammer in einen Bleiturm, dessen Wände mit einer dicken Koksschicht ausgesetzt sind, geleitet u. in geeigneter Weise in lebhafte Wirbelung derart versetzt, dafs die Gasteilchen zusammen mit Dampf gegen die von oben berieselten Kokswände geschleudert werden und sich gegeneinander u. gegen die feuchten Koksstücke drängen; dadurch wird eine energische Kondensation des Säurenebels und durch die herabrieselnde S. eine rasche Entfernung der gebildeten Schwefelsäure aus dem Gasgemisch bewirkt. Die nicht kondensierten Teilchen der verschiedenen Gase steigen in der Koksschicht nach oben, wodurch sie weiter gemischt u. ihrer kondensierbaren Anteile beraubt werden. Der Zutritt des Dampfes erfolgt nicht direkt in der Kammer, sondern in dem Bleiturm in der Weise, dafs er durch eine in dem Turme befindliche mit Flügeln besetzte Turbine geleitet wird, welche durch die Reaktionswirkung des ausströmenden Dampfes in Drehung versetzt wird, so dafs eine energische Durchwirbelung der Gasteilchen und des Dampfes eintritt. Je stärker der Gasstrom ist, desto mehr Dampf wird zugeführt, und desto energischer arbeitet die Turbine u. umgekehrt, so dafs Dampfbedarf u. Rotationsgeschwindigkeit sich decken. Auf diese Weise wird der Zustrom des Dampfes nach der Grädigkeit der abfliefsenden S. geregelt, genau wie bei dem normalen Kammerprozefs.

Kl. 12k. Nr. 166427 vom 4/9. 1904. [19/12. 1905].

J. Rudeloff, Schlebusch b. Köln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung nitritfreien Ammoniumnitrats.* Zur Darst. von nitritfreiem *Ammoniaksalpeter* werden die bei der *Denitrierung der Abfallnitriersäuren* durch h. Luft und Dampf ausgetriebenen Salpetersäuredämpfe direkt mit Ammoniakwasser in innige Berührung gebracht.

Kl. 12k. Nr. 166746 vom 8/9. 1903. [30/12. 1905].

Emil Naumann, Köln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat.* Um möglichst natriumsulfatfreien *Ammoniaksalpeter* bei der bekannten Umsetzung von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat zu erhalten, trennt man zunächst das aus der h., wss. Lsg. erhaltene feste Natriumsulfat von der h. Mutterlauge, kühlt die Lsg. alsdann nur so weit ab, dafs sich im wesentlichen nur Ammonium-Natriumsulfat abscheidet, u. kühlt schliefslich die vom Doppelsalz befreite und gegebenenfalls konz. Lauge schnell ab zwecks Abscheidung von festem, nahezu reinem Ammoniumnitrat.

Kl. 12i. Nr. 166187 vom 12/1. 1904. [19/12. 1905].

Gewerkschaft Carlsfund, Grofs-Rhüden, *Verfahren zur Gewinnung von Kieserit aus einem Gemenge von Kieserit und Steinsalz.* Das Verf. bezweckt im besondern die aus Kieserit und Steinsalz bestehenden Löserückstände der Carnallitrohsalzverarbeitung auf Kieserit zu verarbeiten. Zu dem Ende werden diese Lösungsrückstände und die von der h. Carnallitrohlauge mitgerissenen, durch eine Vorklärung gewonnenen, ebenfalls aus Kieserit und Steinsalz bestehenden Salzteilchen in einer Transportschnecke mit einer an Chlornatrium reichen Lauge gewaschen, um den dem Rückstande anhaftenden Kieseritschlamm abzulösen. Das Gemenge

von Salz und Lauge gelangt alsdann aus dieser Transportschnecke in eine Siebtrommel mit Löchern von passender Größe, und in dieser findet eine Vortrennung der groben von den feinen Teilen des Rückstandes statt. Das feine Siebgut, das etwa 50% Kieserit und daneben etwa 18—20% Steinsalz enthält, wird mit der Waschlauge in einem Absetzkasten aufgefangen und hier von Zeit zu Zeit abgetragen, während die benutzte Waschlauge abläuft und weiter verwendet werden kann. Der im Kasten zurückbleibende Kristallbrei wird dann zum Zwecke der weiteren Absonderung des Steinsalzes wieder in eine Siebtrommel oder dergleichen gebracht, welche mit einer entsprechend feineren Lochung versehen ist. Zwecks besserer Siebung kann der Brei mit einer geringen Menge Waschlauge oder W. aufgeschlämmt werden. Das Siebgut wird wieder in einem Absetzkasten aufgefangen u. nach erfolgtem Absetzen von der Fl. getrennt. Die letztere kann ebenfalls wieder zur Verwendung gelangen. Der Rückstand im Kasten ist der Kieserit. Um die Produktion an Kieserit zu steigern, kann der in dem gröberen Anteil des Löserückstandes nach der ersten Siebung noch unaufgeschlossen enthaltene Kieserit u. überhaupt roher, bergmännisch gewonnener Kieserit dadurch leicht zum Zerfallen gebracht werden, daß er, bezw. die Rückstände nach vorheriger feiner Vermahlung mit einer geigneten, an Chlornatrium reichen Abfalllauge gerührt wird, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Erwärmung, welch' letztere das Zerfallen beschleunigt. Das hierdurch erzielte Gemenge von Kieserit- und Steinsalzkristallen wird dann in oben beschriebener Weise separiert. Je nach der Lochgröße der einzelnen zur Verwendung gelangenden Siebe kann man Kieserit von verschiedener Reinheit herstellen, wenn man auch im wesentlichen unter eine bestimmte Grenze nicht heruntergehen wird.

Kl. 12i. Nr. 166558 vom 1/6. 1904. [28/12. 1905].

Joseph Maurer, Leipzig-Schleußig, *Verfahren zur Gewinnung von Chlorkalium aus Kalirohsalzen.* Zur Herst. hochprozentigen Chlorkaliums durch Kristallisation der Rohsalzlsg. wird die gereinigte h. Rohsalzlauge (von 90—100°) in einem ersten Kristallisationsbehälter auf mäßige Temperatur (etwa 15—30°) abgekühlt und ihr während der Auskristallisierung des Chlorkaliums gleichzeitig frische, noch erwärmte Rohlauge (von 90—100°) zwecks Erleichterung der Kristallisation zugeführt, hierauf die nach Beendigung der Auskristallisation erhaltene abgekühlte Lauge (von etwa 15—30°) in einem zweiten Kristallisationsbehälter auf etwa 80° erwärmt und ihr zwecks Abscheidung von möglichst viel Chlorkalium eine entsprechende Menge von hochprozentigem, kristallisiertem Chlorkalium zugesetzt und schließlich die erhaltene Lauge dieses und jedes folgenden Behälters in jedem nächstfolgenden Behälter unter jedesmaliger Zugabe frischer, noch erwärmter Rohlauge (von 90—100°) und jedesmaliger erneuter Abkühlung bis zur Erlangung einer genügend chlorkaliumarmen Endlauge weiterbehandelt.

Kl. 12m. Nr. 165612 vom 16/3. 1905. [20/11. 1905].

Compagnie des produits chimiques d'alais et de la camargue, Salindres (Gard, Frankr.), *Verfahren zur Gewinnung vollkommen wasserfreier Tonerde durch Calcination von Tonerdehydrat.* Die Calcination des Tonerdehydrats wird wesentlich erleichtert, wenn demselben eine Fluorverb. zugesetzt wird. Das auf diesen Beobachtungen fußende neue Verf. besteht darin, daß man eine fluorhaltige Verb. mit der zu calcinierenden Tonerde vermengt. Dies kann in der Weise erfolgen, daß man das der Calcination zu unterwerfende Prod. mit verd. Fluorwasserstoffsäure oder mit einer verd. Lsg. von Fluoraluminium anfeuchtet oder vermischt. Die erforderliche Fluormenge ist sehr gering; es genügen 0,25 Teile Fluor auf 100 Teile

wasserfreie Tonerde, um ein noch merkbares Ergebnis zu erzielen. Wenn man bis auf 1% Fluor geht, erhält man die besten Ergebnisse, so daſs dieses Verhältnis sowohl hinsichtlich der Kosten, als auch der Vollkommenheit der Calcination zu empfehlen ist. Hierbei erhält man auch den höchstmöglichen Konsistenzgrad bei der Zusammenballung der wasserfreien Tonerde. Als am besten geeignet von allen Fluorverbb. hat sich die Verwendung von Fluorwasserstoffsäure und von Aluminiumfluorid erwiesen, weil diese Verbb. zu der Tonerde andere Verunreinigungen als Fluor nicht hinzubringen können. Da im übrigen Fluor sich bei der Calcination fast vollkommen verflüchtigt, so kann man in der calcinierten Tonerde nur mit Mühe Spuren von Fluor nachweisen.

Kl. 12e. Nr. 165807 vom 22/4. 1904. [11/12. 1905].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salzen der Formaldehydsulfoxylsäure.* Bekanntlich haben die Verbb. von Formaldehyd mit Hydrosulfiten die Eigenschaft, bei groſser Beständigkeit an der Luft und gegen Alkalien ihre reduzierende Kraft erst in der Wärme, insbesondere beim Dämpfen zur Geltung zu bringen. Infolge dieser Eigenschaften ist das Einwirkungsprod. von Formaldehyd auf Hydrosulfite ein geeignetes Ätzmittel für eine Reihe von Farbstoffen u. ein Reduktionsmittel für Aufdruck von Indigo. Es hat sich nun gezeigt, daſs man dieses Einwirkungsprod. von *Formaldehyd* auf *Hydrosulfite*, ohne Änderung der sonstigen Eigenschaften, durch Reduktion in neue Verbb. von etwa der doppelten Reduktionskraft überführen kann, die als Salze einer neuen Säure der *Formaldehydsulfoxylsäure* — angesprochen werden. Unterwirft man z. B. eine mit Formaldehyd bis zum Verschwinden der Reduktionskraft in der Kälte versetzte Lsg. von Natriumhydrosulfit (hergestellt aus 215 g Natriumhydrosulfit rein B. A. S. F., welches gemäſs Tritation 93,1% $Na_2S_2O_4$ enthielt), von welcher 25 ccm nach geeignetem Verdünnen 50 ccm einer ammoniakalischen Kupferlsg. reduzieren, in angesäuerter Form der Einw. von reduzierenden Metallen, z. B. von Zinkstaub, so erhält man eine Lsg., von welcher 25 ccm nunmehr 94,8 ccm Kupferlsg. reduzieren. Annähernd das gleiche Verhältnis zwischen der beiderseitigen Reduktionskraft bleibt bestehen, wenn die Lsg. im Vakuum zur Trockene gedampft werden. Entfernt man nach der Reduktion das in Lösung gegangene Zink mit Soda, so kann man das Natronsalz der Formaldehydsulfoxylsäure, verunreinigt durch geringe Mengen des Natronsalzes der bei der Reduktion verwendeten Säure durch Eindampfen im Vakuum in fester Form gewinnen. Durch Ausfällen mit Alkoholen erhält man es in reinem Zustande. Es hat sich weiter gezeigt, daſs man zur Darstellung der genannten Formaldehydsulfoxylsäure nicht auf die Verwendung der Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Hydrosulfite beschränkt ist, sondern daſs man auch von den Formaldehydbisulfitverbb. ausgehen kann, wenn man diese mit einer solchen Menge Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und S., bei höherer Temperatur behandelt, als für die Elimination eines Sauerstoffatoms aus der SO_2H-Gruppe erforderlich ist

Eine Reduktion von Formaldehydbisulfit mit Zinkstaub u. SS. ist bereits Gegenstand des Patents 165280. Danach soll das im Formaldehydbisulfit enthaltene Bisulfit zu Hydrosulfit reduziert werden gemäſs dem folgenden Schema (in welchem der Formaldehyd fortgelassen worden ist): $2H_2SO_3 + 2H = H_2S_2O_4 + 2H_2O$. Das vorliegende Verf. führt hingegen nicht zu der durch die hydroschweflige S., bezw. deren Formaldehydverb. charakterisierten Oxydationsstufe des Schwefels (S_2O_2), sondern zu einer niedrigeren (SO), welche der Sulfoxylsäure H_2SO_2 entspricht. Zur Darst. dieser Formaldehydsulfoxylsäuren bedarf es einer doppelt so groſsen Menge Reduktionsmittel als zur Gewinnung des Formaldehydhydrosulfits. Die Patentschrift

enthält ausführliche Beispiele für die Reduktion von Natriumhydrosulfitformaldehyd mit Zinkstaub u. Essigsäure, sowie diejenige *Formaldehydbisulfit* mit Eisenfeilspänen und Essigsäure; für letzteren Fall ist auch der Ersatz des Eisens durch Aluminium sowie die Anwendung von Zinnchlorür vorgesehen.

Kl. 12o. Nr. 165808 vom 29/12. 1904. [15/11. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 162875 vom 27/1. 1904; vgl. C. **1905**. II. 1206.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Präparate aus Hydrosulfiten und Ketonen*. Das durch Patent 162875 geschützte Verf. zur Darst. haltbarer Hydrosulfitpräparate besteht darin, daſs man *Hydrosulfite* in Ggw. von Alkalien mit *Ketonen* zusammenbringt. Die ätzalkalischen u. namentlich die zugleich mit Ammoniak versetzten Lsgg. von Ketonhydrosulfiten sind als solche beständig, und sie lassen sich auch eindampfen. Diese Ketonhydrosulfitpräparate sind wie die Aldehydhydrosulfite für Küpenfärbungen nicht direkt verwendbar; für solchen Zweck müssen sie z. B. mit Bisulfit versetzt werden, damit das Hydrosulfit zur Wirkung gelangen kann. Es wurde nun gefunden, daſs man ein direkt zum Färben in der Küpe verwendbares Präparat erhält, das auch relativ beständig ist, indem man Alkalihydrosulfit mit Aceton oder Äthylmethylketon und Ammoniak versetzt und die Lsg. im Vakuum zur Trockene verdampft. Das entstehende Präparat ist ein weiſses in W. ll. Prod., das zwar beständiger als Natriumhydrosulfit ist, aber wie dieses Indigosulfosäure schon in der Kälte reduziert. Ein wie beschrieben hergestelltes Präparat enthält beispielsweise 12,6% Aceton, 4,2% Ammoniak, und sein Reduktionswert entspricht einem Gehalt von 51,2% $Na_2S_2O_4$.

Kl. 12o. Nr. 165894 vom 17/12. 1902. [9/12. 1905].

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols, $C_{10}H_{18}O$ (Nerol)*. Nach BERTRAM und GILDEMEISTER (J. f. pr. Chem. [2] **49**. 193) und STEPHAN (J. f. pr. Chem. [2] **58**. 109) geht Linalool durch Einw. von organischen SS., z. B. Essigsäure, bei Ggw. von Mineralsäuren (Schwefelsäure) oder von organischen Säureanhydriden, z. B. Essigsäureanhydrid, und Verseifung in Geraniol und bei 35° schm. d-Terpineol über. Dieses Geraniol läſst sich nach STEPHAN (a. a. O.) durch Behandeln mit gepulvertem, wasserfreiem Chlorcalcium und Auswaschen der entstandenen Geraniolchlorcalciumverb. mit wasserfreiem Äther isolieren. Auch das von BARBIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 1200; **117**. 120) aus Linalool in der vorstehend angegebenen Weise erhaltene zuerst als neuer Alkohol $C_{10}H_{18}O$ angesprochene „Licarhodol" ist nach vorgenannten Forschern ein Gemenge von Geraniol und Terpineol.

Es wurde nun gefunden, daſs aus *Linalool* sowohl durch Essigsäure und Schwefelsäure, wie auch durch Essigsäureanhydrid der zuerst im Neroliöl aufgefundene (A. HESSE u. O. ZEITSCHEL, J. f. pr. Chem. [2] **66**. 502; C. **1903**. I. 517) und gemäſs Pat. 150495 (C. **1904**. II. 69) erhältliche Terpenalkohol, $C_{10}H_{18}O$, der den Namen *Nerol* erhalten hat, gewonnen werden kann. Aus dem durch Verseifung des Reaktionsprod. gewonnenen Gemisch von Terpenalkoholen stellt man durch Einw. von Phtalsäureanhydrid oder von Anhydriden anderer zweibasischer SS. die sauren Ester der primären Alkohole her, verseift nach vorausgegangener Reinigung, rektifiziert im Vakuum oder mit Wasserdampf und entfernt aus dem so erhaltenen Gemisch von Nerol mit Geraniol das letztere durch Behandeln mit wasserfreiem Chlorcalcium.

Kl. 12e. Nr. 165895 vom 16/1. 1903. [11/12. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165894 vom 17/12. 1902; s. vorstehend.)

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols, $C_{10}H_{18}O$ (Nerol).* Nach dem Verf. des Patents 165894 wird durch Einw. von Eg. und Schwefelsäure oder von Essigsäureanhydrid auf Linalool oder solches enthaltende äth. Öle *Nerol* erhalten, das man mittels Phtalsäureanhydrid oder der Anhydride anderer zweibasischer SS. aus dem Reaktionsprod. isolieren kann. Es hat sich nun gezeigt, daſs an Stelle von Linalool auch dessen Ester mit Essigsäure und anderen Fettsäuren, bezw. Öle, welche, wie z. B. Petitgrainöl, diesen Alkohol und dessen Ester enthalten, zur Gewinnung des Nerols verwendet werden können, wobei unter Linalool alle diejenigen ungesättigten aliphatischen Terpenalkohole, $C_{10}H_{18}O$, zu verstehen sind, welche bei etwa 195—200° sieden u. bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Citrale geben, also auch Coriandrol, Nerolol, Lavendol, Aurantiol u. andere. Nach einem ausführlichem Beispiel gewinnt man aus technischen *Linalylacetat*, das etwa 80% Ester enthält, etwa 15% Nerol.

Kl. 12e. Nr. 165896 vom 16/1. 1903. [11/12. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 165894 vom 17/12. 1902; vgl. früheres Zus.-Pat. 165895; siehe vorstehend.)

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Darstellung eines Terpenalkohols, $C_{10}H_{18}O$ (Nerol).* Bei dem Verf. der Patente 165894 u. 165895 kann man zur Umwandlung von Linalool und dessen Estern in Nerol an Stelle von Eg. und Schwefelsäure auch andere Fettsäuren und andere Mineralsäuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure u. Salpetersäure, oder analog wirkende Mittel, wie saure Sulfate, Zink-, Aluminium- oder Eisenchlorid, anwenden. Die Umwandlung wird auch bereits bewirkt durch organische SS. allein, z. B. Ameisensäure oder Essigsäure, welche man bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat oder mit oder ohne Anwendung von Druck, einwirken läſst. Weiter kann auch die Wrkg. des in der Beschreibung des Hauptpatents genannten Essigsäureanhydrids durch Zusatz eines Acetats, z. B. Natriumacetat, unterstützt werden. Auch kann man das Essigsäureanhydrid durch Anhydride anderer Fettsäuren oder aromatischer SS., so z. B. Phtalsäureanhydrid, ersetzen, welche für sich oder in Ggw. von Acetaten oder den Salzen anderer organischer SS. zur Anwendung kommen. Die Benutzung des Phtalsäureanhydrids an Stelle von Essigsäureanhydrid zur Umlagerung des Linalools bietet den Vorteil der Ersparnis eines anderen Säureanhydrids, indem gleich der zur Reinigung besonders geeignete Phtalsäureester gebildet wird. In allen genannten Fällen kann die Umlagerung durch Anwendung von Druck beschleunigt werden. Schliefslich kann man die erhaltenen sauren Phtalsäureester oder sauren Ester anderer zweibasischer SS. der in dem Reaktionsprod. vorhandenen primären Alkohole auch in der Weise reinigen, daſs man, anstatt sie in verd. Sodalsg. zu lösen und mit Äther auszuschütteln, das Gemisch der Phtalestersäuren von den nicht in Rk. getretenen öligen Verunreinigungen durch Dest. mit Wasserdampf bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck trennt, wobei die flüchtigen Verunreinigungen übergehen, während die so gut wie nicht flüchtigen Estersäuren zurückbleiben. Diese Arbeitsweise gestattet auch die Gewinnung der bei B. der sauren Ester gleichzeitig in geringerer Menge entstehenden neutralen Ester der primären Alkohole. In analoger Weise lassen sich auch die Ester höherer Fettsäuren oder aromatischer SS., welche dann entstehen, wenn solche SS. zur B. des Nerols verwendet werden und welche mit Wasserdampf schwer oder nicht flüchtig sind, wie z. B. der Benzoesäureester des Nerols, reinigen.

Schluſs der Redaktion: den 15. Januar 1906.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 22. Januar 1906.

1b. B. 38946. **Aufbereitung**, Verfahren u. Vorrichtung zur nassmagnetischen —. Gustaf Gabriel Bring, Petersfors, Jernboas, Schwed. 11/1. 1905.

12e. C. 18926. **Gasgemische**, Verfahren zur Trennung von —, deren Bestandteile verschiedenes spez. Gewicht besitzen. Charles Clamond, Paris. 9/9. 1905.

12g. P. 14895. **Endothermische Verbindungen**, Verfahren zur Darstellung — durch Erhitzung. Rud. Pawlikowski, Görlitz. 25/5. 1903.

12h. C. 12786. **Gasgemische**, Verfahren zur Behandlung von sauerstoffhaltigen — mit dem elektrischen Flammenbogen bei Verwendung von Kohlenelektroden. Salpetersäure-Industrie-Gesellsch., G. m. b. H., Gelsenkirchen i. W. 9/5. 1904.

12o. R. 20591. **Cholsäure**, Verfahren zur Darstellung der Quecksilbersalze der —. J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin. 31/12. 1904.

Klasse:

18a. R. 19987. **Erze u. dgl.**, Verfahren zum Brikettieren von mulmigen —. C. Reinke, Bredelar i. W. 2/8. 1904.

18c. L. 17855. **Metalle**, Verfahren zur Zementierung von —. Carlo Lamargese, Rom. 25/2. 1903.

40a. U. 2470. **Erze u. dgl.**, Verfahren zum Auslaugen von —, welche Kadmium und Blei als Oxyde enthalten. Dr. Otto Unger, Eichenau b. Rosdzin-Schoppinitz, O.-Schles. 7/3. 1904.

48d. S. 20156. **Tantalmetall**, Verfahren zum Härten von reinem —. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 13/10. 1904.

53h. F. 20264. **Fette für Speisezwecke**, Verfahren zum Reinigen von — mit Alkalien oder Kalk. C. Frerichs, Cöln a. Rh. 29/5. 1905.

78c. Sch. 22963. **Sprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Prof. Dr. G. Schultz, München u. Fritz Gehre, Pasing b. München. 25/11. 1904.

Qualitäts-Hartguss, Säurebeständig. Guss

85jährige Erfahrung.

Mahlmaschinen
aller Art
für Erze, Kiese, Düngestoffe, Zelluloid, Getreide etc.

Apparate:
Autoklaven, Retorten und Schalen.
Eindampfpfannen, Nutschen etc.

Hydraulische Pressen. Pumpen und Akkumulatoren.
Hartgusswerk u. Maschinenfabrik A.-G. Dresden-Löbtau.

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H.
Leipzig
Schlossgasse 7, Neumarkt 40. — Fernspr. No. 937, Telegramm-Adr.: Buchfock Leipzig.
Spezialbuchhandlung für Chemie.

Wir **kaufen** stets zu hohen Preisen in Serien und Einzelbänden:

Chemisches Centralblatt,
Liebig's Annalen der Chemie,
Poggendorff- und Gilbert's Annalen der Physik und Chemie,
Chemiker-Zeitung,
Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft,

und alle anderen chemischen Zeitschriften. Alle Angebote finden umgehende Erledigung.

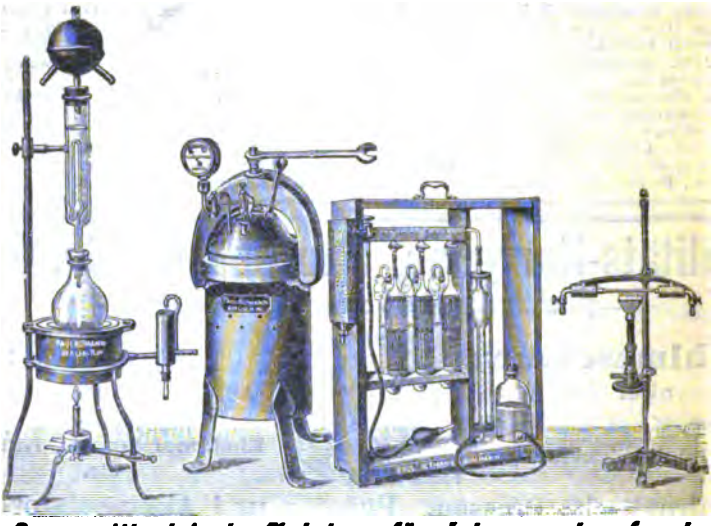
Leipzig
Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Grösseres Quantum

Grünerde

ist im Laufe des Jahres 1906 preiswert abzugeben. Anfragen bef. u. „J. D. 201" Pozsonyi & Berger, Berlin SW. 12.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

BERLIN SW. 19, Leipzigerstr. 56.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Berliner Porzellan-Manufaktur

Conrad, Schomburg & Co.

G. m. b. H. Teltow.

Fabrikmarke B.P.M.

NEU! NEU!

Feuerfest. Säurefest.

Berliner techn. Hartporzellan

für chemisch-technische und pharmazeutische Zwecke.

Abdampfschalen, Kasserollen, Kochbecher, Mensuren, Mörser, Röhren, Schmelztiegel, Salbenkruken, Spatel, Standkruken mit und ohne Schrift, Trichter etc.

Spezialität:

Pyrometerporzellan Dr. Conrad. Pyrometerrohre, Tiegel etc.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Chem Lab

Nr. 6. S. 425—520.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 7. Februar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Steglitz. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in New York. — Dr. F. Hönigsberger in Erkner b/Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Charlottenburg. — Dr. C. Neuberg in Berlin. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. W. A. Roth in Berlin. — Dr. Roth in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. R. Woy in Breslau. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Iwanow (W.), Tropfglas 425.

Mandl (A.) u. Rufs (F.), Schüttelapp. 425.

Wohl (A.) u. Losanitsch (M. S.), Benutzung der Luftabsorption für die Dest. im hohen Vakuum u. Vakuummesser 425.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Clarke (F.W.), Moissan (H.), Seubert (K.) u. Thorpe (T. E.), Bericht der internat. Atomgewichtskommission 427.

Blackman (Ph.), Best. v. Mol.-Geww. 427.

Barger (G.) u. Ewins (A. J.), Anwend. der mkr. Molekulargewichtsbestimmungsmethod. auf Lösungsmittel von hohem Kp. 428.

Lehmann (O.), Scheinbar lebende weiche Kristalle 428.

Thöldte (R.), Best. der galvan. Polarisation während des Schlusses des Stromes 428.

Schmidt (G. C.), Polarisationserscheinungen in Vakuumröhren 429.

Mc Bain (J. W.), Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen 429.

Veley (V. H.), App. zur Best. von Dielektrizitätskonstanten nichtleitender Fll. 430.

Nernst (W.), Wert d. Gaskonstante 430.

Wien (W.), Energie der Kathodenstrahlen 430.

Ingersoll (L. R.), Faraday- u. Kerreffekt im ultraroten Spektrum 430.

Glage (G.), Best. der Wärmeleitfähigkeit von Fe, Stahl, Cu, Ag, Pb, Sn, Zn, Messing, Neusilber 431.

Reinganum (M.), Energie u. spes. Wärme in der Nähe der krit. Temp. 431.

Anorganische Chemie.

Blakman (Ph.), Molekulares Leitvermögen von W. 432.

Leduc (A.), Schmelzwärme des Eises 432.

Sammet (V.), Best. d. Gleichgewichte $6H^{\cdot} + 5J' + JO_3' \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$ und $6H. + 5Br' + BrO_3' \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$ 432.

Linder (E.) u. Picton (H.), Lsg. u. Pseudolsg. 432.

Smits (A.), Relative Dampfspannungen der drei verschied. Kohlenstoffmodifikation. 433.

Matignon (C.) u. Cazes (E.), Verbindungstypus in der Gruppe der selt. Metalle 434.

Riesenfeld (E. H.), Kutsch (W. A.), Ohl

und Osann (A.), Überchromsäureanhydridtriamin 434.
Karaoglanow (Z.), Oxydationen u. Reduktionen bei der Elektrolyse v. Fe-Salzlagg. 435.
Moir (J.), Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien 436.
Hollmann (R.), Spaltung wasserhaltig. Mischkristalle 436.
Sahmen (R.), Mischkristalle v. Mangansulfat und Zinksulfat zwischen 0° u. 39° 437.
Werner (A.) u. Grün (A.), Über gemischte, Äthylendiamin u. Ammoniak enthaltende Triamminkobaltsalze 437.
McCoy (H. N.), Die Beziehung zwisch. der Radioaktivität u. der Zus. v. Uranverbb. 437.
Kučera (G.), Von d. sekund. β- u. γ-Strahlen des Ra hervorgebrachte Ionisation 438.
Aten (A. H. W.), Löslichkeit von $HgCl_2$ in Äthylacetat und Aceton 438.
Hackspill (L.), Redukt. v. Silber- u. Kupferchlorid durch Calcium 438.
Friedel (J.), Lamellare Doppelbrechung 439.
Vigouroux (E.), Cuprosilicid 439.
Kroupa (G.), Luckow u. Campagne (E.), Elektrolyt. Darst. von Kupfervitriol 439.
Gunts (A.) u. Bassett jr. (H.), Sublimation des Platins unterhalb seines F. 440.
Quennessen (L.), Kaliumiridochloronitrit 440.
Purvis (J. E.), Einfluß sehr starker elektromagnet. Felder auf die Funkenspektren v. Ruthenium, Rhodium u. Palladium 440.

Organische Chemie.

Löb (W.), Physikal.-chem. Seiten der organ. Elektrochemie 441.
Hartley (W. N.), Chem. Struktur, physikal. Eigenschaften u. Theorie der Farbe 441.
Schoorl (N.) u. Van den Berg (L. M.), Zers. v. Bromoform durch Licht u. Luft 441. — Zers. unter d. Lichteinfluß v. Chlf., Bromoform u. Jodoform 442.
Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Zers. v. in Chlf. aufgelöst. Jodoform durch diffus. Tageslicht u. durch Radiumstrahlen 442.
Poni (P.), Bromderivv. des 2,2-Dimethylpropans 442.
Oddo (G.) u. Mameli (E.), Trichloräthyläther-1,2,2 442.
Dionneau (R.), Unsymmetr. Derivv. des Hexandiols-1,6; Diäthyläther u. Dijodid des Heptandiols-1,7 443.
Carré (P.), Molekulare Leitfähigkeit d. Phosphorsäureester 444.
Abegg (R.), Grignardsche Rkk. 444.
Seyewetz u. Bardin, Einw. v. Natriumsulfit auf Äthanal 445.
Wohl (A.), Aminoacetale u. Aminoaldehyde 445.
Wohl (A.), Schäfer (K.) u. Thiele (A.), γ-Aminobutyraldehyd u. das Pyrrolidin 446.
Wohl (A.), Herzberg (M.) u. Losanitsch (M. S.), Hydrierte Pyridinaldehyde 446.
Wohl (A.) u) Losanitsch (M. S.), Aminoaldehyde 448.
Goldberger (F.) u. Tandler (R.), Einw. v. verd. Schwefelsäure auf das aus Äthylpropylketon dargestellte Pinakon 448.
Durrant (R. G.), Grüne Kobaltverbb. 448.
Ulpiani (C.) u. Rodano (G. A.), Elektrosynthesen in d. Gruppe d. Oximinoäth. 449.
Oechsner de Coninck (W.), Brenztraubensäure 449.
Hildebrandt (H.), Glucosidische Struktur gepaarter Glucuronsäuren 450.
Siegfried (M.), Bindung v. Kohlensäure durch amphotere Aminokörper 451.
Fischer (E.) u. Suzuki (U.), Polypeptide der Diamino- u. Oxyaminosäuren 452.
Barlow (P. S.), Osmot. Druck v. Zuckerlagg. in Mischungen v. A. u. W. 455.
Tanret (C.), Umlagerung zw. isomeren Glucosederivv. u. Mutarotation der Zucker 456.
Ehrenfeld (R.), Elektrolyt. Reduktion der Kohlensäure 456.
Holdermann (K.), Antisept. Wert d. Hydrargyrum oxycyanatum 456.
Hartley (W. N.), Darst. v. Murexid aus Alloxantin und Alloxan 456. — Absorptionsspektren von Harnsäure, Murexid u. den Ureïden u. ihre Beziehung zur Farbe u. zur chem. Struktur 457.
Holleman (A. F.), Problem der Substitution im Benzolkern 457.
Poni (P.), Anwesenheit v. Pseudocumol in den rumän. Petroleumsorten 459.
v. Narbutt (J.), Schmelz-, Siede- u. Dampfdruckkurven in d. Systemen: Ortho- + Para-, Ortho- + Meta-, Para- + Metabromnitrobenzol, u. d. Schmelzkurven d. Gemische v. Diphenylamin und Phenanthren 459.
Frerichs (G.) u. Hollmann (M.), Arylhydantoine 459.
Dilthey (W.) u. Eduardow (F.), Diphenylsilicon u. Benzylsiliciumverbb. 461.
Kehrmann (F.) u. Duttenhöfer (A.), Sulfinbasen der arom. Reihe 462.
Philip (J. Ch.) u. Smith (S. H.), Gefrierpunkt binärer Mischungen organ. Substanzen: Verh. der dihydrischen Phenole gegen p-Toluidin, α-Naphtylamin- u. Pikrinsäure 463.
Jackson (C. L.) u. MacLaurin (R. D.), Derivv. des Tetrachlor-o-benzochinons 463.
Herzig (J.), Wenzel (F.), Rona (P.) und Reismann (W.), Tetramethylphloroglucinaldehyd 463.
Wegscheider (R.), Konstitution der o-Aldehydsäuren in wss. Lsg. 465.
Bogert (M. T.) u. Hand (W. F.), 5-Brom-2-aminobenzoesäure u. Derivv. 465.
Michael (A.), Zimtsäuresynthese 466.
Vesterberg (A.), Coniferenharzsäuren 466.
Pickard (R. H.) u. Neville (A.), d-$\Delta^{2\text{-(oder 3)}}$-Dihydro-1-naphtoesäure 467.
Thierfelder (H.), Phrenosin u. Cerebron 467.
d'Andiran (L.), Isohämatein 467.
Dieckmann (W.) u. Beck (L.), Farbstoffe aus Furfurol 468.
Luft (M.), Synthet. Basen aus 4-Aminoantipyrin 468.
Busch (M.) u. Mehrtens (G.), Endiminotriazole 470.
Ruhemann (S.) u. Merriman (R. W.), Tetrazolin 473.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 6. 7. Februar.

Apparate.

W. Iwanow, *Ein neues Tropfglas* (Fig. 15). Die Öffnung des Glases trägt eine dünne Gummikappe oder einen durchbohrten Kork mit Glasröhrchen und Druckball. Die Fl. wird bis zum Knie des Röhrchens in das Tropfglas gefüllt und die Gummikappe fest angeschlossen. Beim Andrücken der Gummikappe entfließen je nach der Stärke des Andrückens dem Glase Strahlen oder gleichmäßige Tropfen. Das Gefäß hat ein Volumen von 75 ccm, hat keine eingeschliffenen Teile und die Fl. kann mit einer Hand entnommen werden. (Chem.-Ztg. **30**. 19. 10/1.) BLOCH.

A. Mandl u. F. Rufs, *Schüttelapparat* (Fig. 16). Besonders geeignet bei Rkk. zwischen Gasen und Fll. *a* ist ein Kasten aus Blech, gegebenenfalls mit einem wärmeisolierenden Material verkleidet, *b* eine gekröpfte Achse mit Klemmen zur Aufnahme der Gefäße. Letztere vollführen eine Drehung um ihre eigene Querachse, wodurch die Wrkg. der Centrifugalkraft ausgeschaltet ist. Balancier *c* gewährleistet ruhigen Gang der Achse und geringen Kraftaufwand. Spangen 1, 2, 3 u. 4 sind abnehmbar und den verschiedenen Gefäßdimensionen angepaßt. Die Temperatur wird mittels Thermoregulator reguliert, *f* ist eine Übertragung. — Zu beziehen von W. J. ROHRBECKs Nachf., Wien. (Chem.-Ztg. **30**. 19. 10/1.) BLOCH.

A. Wohl und **M. S. Losanitsch**, *Über die Benutzung der Luftabsorption nach Dewar für die Destillation im hohen Vakuum und eine verkürzte Form des Mac Leodschen Vakuummessers.* Die Vff. beschreiben unter Benutzung der Beobachtung DEWARS über die absorbierende Kraft tiefgekühlter Kohle eine Anordnung (Fig. 17), die gestattet, für die Dest. im luftverd. Raum hohes Vakuum schnell zu erhalten ohne Öl- oder Hg-Pumpe und besonders, ohne die höchste Anforderung an die Dichtigkeit des Apparates zu stellen. — Extrahierte *Blutkohle* I (von H. FLEMMING, Kalk b. Köln) übertrifft die beste Holzkohle (Lindenkohle) weit in ihrer Wirksamkeit und braucht nicht ausgeglüht zu werden; sie gibt nach Erreichung der Grenze ihrer Aufnahmefähigkeit beim Erwärmen auf Zimmertemperatur alle absorbierte Luft wieder ab. Verzichtet man auf genaue Messung des Vakuums nach MAC LEOD, so schaltet man nur ein T-Stück an die zu evakuierende Apparatur, daran mittels eines Gummischlauches eine Vorlage und daran wieder das Absorptionsgefäß mit 20—30 g Blutkohle; letztere beide sind durch fl. Luft zu kühlen.

Nebenstehender App. ist für bequeme Erzeugung und zugleich genaue Messung geeignet. Absorber *A* mit 24—30 g Blutkohle ist mit dem MAC LEODschen Vakuummesser *M* und der Wasserstrahlpumpe, sowie mit der Kondensationsvorlage *V* durch Schliffe verbunden; an letztere schließen sich die zu evakuierenden Gefäße. Durch die Hähne *w* und *e* kann Luft eingelassen werden. Zur Herst. des Vakuums wird der App. mit dem angeschlossenen Gefäß vorsichtig (damit die Kohle nicht zu stark aufgewirbelt wird) durch die Pumpe auf ca. 20 mm vorgepumpt (am besten erst der Absorber vorgepumpt, Hahn *a* geschlossen und, während die anderen

Gefäfse vorgepumpt werden, der Absorber in die fl. Luft getaucht), Hahn *w* geschlossen und durch allmähliches Heben des Dewarcylinders D_1 der Absorber in die fl. Luft hineingetaucht. Die Absorption geht dann rasch vor sich. Der Enddruck, etwa 0,095 mm Hg 10 Minuten, 0,006 mm 30 Minuten nach Einschalten der fl. Luft, stellt sich als das Gleichgewicht zwischen der absorbierenden Wrkg. der Blutkohle u. dem Einströmen von Luft durch undichte Stellen dar. — Ein Brei von fester CO_2 und Ä. als *Kühlmittel* (—80°) hat sich nicht bewährt; *Aceton* gibt mit *fester Kohlensäure* —86°, *Aldehyd* —87°.

Bequem und tragbar wird der App. durch Abkürzung des MAC LEODschen *Vakuummessers* (s. Figur). Vakuummesser *M* und Birne *B* sind aus einem Stück; *B* trägt den Hahn *b*, ist mit der Wasserstrahlpumpe durch Gummischlauch verbunden und wird bis zum Hahn mit Hg gefüllt. Bei der Druckmessung sind *b*

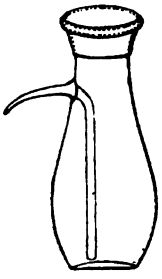


Fig. 15.

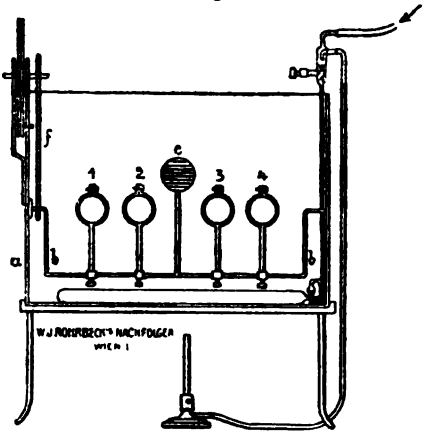


Fig. 16.

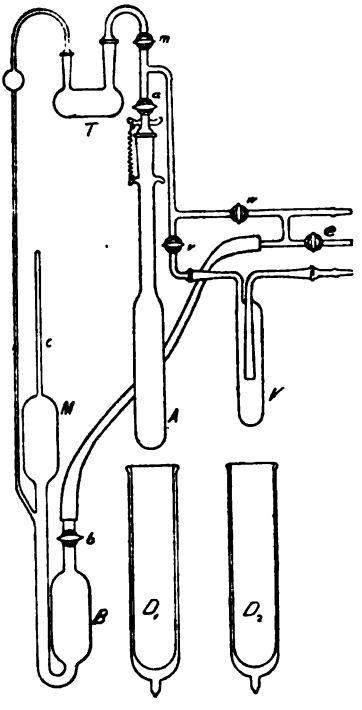


Fig. 17.

und *e* geöffnet, Hg wird durch den äufseren Druck in die Höhe getrieben und preíst die im App. befindliche verd. Luft bis in die Kapillare *c* bis zu einer bestimmten Marke, was hier durch die von WOHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 3495; C. 1902. II. 1523) eingeführten Feilstriche am Hahn *b* leicht ermöglicht wird. Das Hg wird dann in *B* zurückgeführt, indem man *e* schliefst, die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit setzt und *b* schliefst, sobald das Hg bis unter die Abzweigung des MAC LEODschen Gefäfses gesunken ist. Hier bleibt das Hg dadurch, dafs es nicht mit Gummi in Berührung kommt, rein, doch mufs die Luft im App. ganz trocken

sein; deshalb muſs Trockenrohr T immer genügend P_2O_5 enthalten, niemals soll in den Vakuummesser unnötig Luft gelassen werden, Hahn m ist auſser im Augenblick der Druckmessung stets geschlossen zu halten, und es ist ratsam, zwischen App. und Pumpe ein Chlorcalciumrohr einzuschalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4149—54. 29/12. [14/12.] 1905. Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, H. Moissan, K. Seubert u. T. E. Thorpe, *Bericht der internationalen Atomgewichtskommission.* Es sind Neubestst. der At.-Geww. folgender Elemente im Verlauf des vergangenen Jahres veröffentlicht worden: RICHARDS u. WELLS fanden für Cl 35,473 (35,455), für Na 23,008 (23,048). Die bisherigen Werte (nach STAS) sind eingeklammert. — DIXON u. EDGAR haben das Verhältnis H : Cl direkt ermittelt und für Cl 35,463 gefunden, was ca. das Mittel zwischen dem von STAS und dem von den erstgenannten Autoren erhaltenen ist. — URBAIN fand für Gd 157,23 (S = 32). — BAXTER wandte für J drei Wege an u. erhielt aus 6 Reihen als Mittel 126,985, wenn Ag = 107,93, Cl = 35,473 und Br = 79,955 gesetzt wurde. — Nach demselben Autor und HINES ist das At.-Gew. von Cd 112,469. — Nach ARCHIBALD ist das At.-Gew. des K unter Benutzung des neuen Wertes für Cl = 39,122. — PARSONS berechnete aus Daten über Be-Acetat u. Acetylacetonat das At.-Gew. von Be zu 9,112 und von Ca zu 12,007. — Nach W. BECKER und J. MEYER ist das At.-Gew. des Si = 28,257. — Mit N hat sich R. W. GRAY beschäftigt und 14,005, resp. 14,006 gefunden. GUYES Beststt. gehen dahin, daſs N höchstens 14,01, sicher aber kleiner als STAS' Wert 14,04 ist. — Sr ist nach RICHARDS = 87,661, Te nach GALLO 127,61 und Cu = 63,58. — R. J. MEYER u. A. GUMPERZ fanden für Th 232,2 u. 232,7. Die Ergebnisse werden bald eine groſse Reihe Änderungen im System zur Folge haben, weil Änderungen von Cl oder N, Ag, Br wegen ihrer fundamentalen Bedeutung für die Berechnungen von groſsem Einfluſs sein müssen. Vorläufig ist aber von Änderungen abgesehen worden, weil die Beststt. noch durch erneute Verss., welche bereits im Gange sind, event. noch beeinfluſst werden könnten. Die Vff. empfehlen daher, die Tabelle des Vorjahres beizubehalten. Die auf H bezogene Tabelle wird in Übereinstimmung mit den Wünschen der groſsen Kommission in Zukunft wegfallen.

RALEIGH, LEDUC, GUYE, GRAY u. a. haben Beweise zu Gunsten des niedrigeren Wertes für N erbracht. Dafür sprechen die gute Übereinstimmung der Werte untereinander und die direkte Vergleichung mit O. STAS und andere Chemiker haben ebenfalls gut übereinstimmende Werte, allerdings auf indirektem Wege, gewonnen, unter Verknüpfung mit den At.-Geww. des Ag, Cl, Br und den Ag-Bromaten, resp. -Chloraten. Deren Genauigkeit ist bisher stillschweigend vorausgesetzt worden. Da keines der angewandten Verff. völlig einwandsfrei ist, so bleibt die Schluſsfolgerung unsicher, ob der einen oder anderen Best. mehr Wert beizulegen ist. Die Stellung der Kommission ist daher zweckmäſsig abwartend, bis durch bereits versprochene u. auch zu erhoffende Bemühungen von Forschern die Lsg. des Problems weitere Förderung erfahren hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 6—14. 27/1.; Z. f. anorg. Ch. **48**. 129—36. 2/1. 1906; Z. f. physik. Ch. **54**. 376—82; Chem.-Ztg. **30**. 3—4. 3/1. 1906. [13/12. 1905.].)

MEUSSER.

Philip Blackman, *Weitere Versuche über eine neue Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten.* (cf. J. Chem. Soc. London **87**. 1474; C. **1905**. II. 1766.) Beim Arbeiten mit Lösungsmitteln von hohem Kp. muſs unter vermindertem Druck gearbeitet werden. Um Verlust an Substanz infolge zu heftigen Siedens zu ver-

hüten, muſs jeder Schenkel des umgekehrten U-Rohres mit 2 Kugeln versehen werden; ein Kühler ist dann nicht erforderlich. Wenn ein groſser Teil des Dampfes sich in den Kugeln kondensiert hat, wird die Ablesung vorgenommen, ohne daſs während derselben die Flüssigkeit in das Meſsrohr zurückfließt. Dann läſst man dies eintreten und wiederholt den Versuch beliebig oft. An Stelle von Pt-Draht, verwendet man zweckmäſsig Glasstücke. Am besten bewährt sich die Methode bei flüchtigen Lösungsmitteln, wie Aceton und Bzl. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 304. [21/12.* 1905.].) SACKUR.

George Barger und **Arthur James Ewins**, *Anwendung der mikroskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden auf Lösungsmittel von hohem Siedepunkt.* (J. Chem. Soc. London **87**. 1756—63. Dezember. 1905. London. The WELLCOME Phys. Research Lab. — C. **1906**. I. 206.) POSNER.

O. Lehmann, *Scheinbar lebende weiche Kristalle.* Früher war dem Vf. der Nachweis gelungen, daſs das Verschmelzen zweier flieſsender Kristallindividuen ähnlich vor sich geht, wie die Kopulation von Organismen. Jetzt konnte er auch den Vorgang beobachten, daſs ein Individuum sich in zwei oder mehrere gleicher Struktur teilt, ein Wachstum durch Innenaufnahme und Bewegungserscheinungen wie bei Mikroorganismen stattfindet. Prof. VORLÄNDER und C. SIEBERT haben neue Beispiele für flüssige Kristalle aufgefunden. An dreien, *Paraoxyzimtsäureäthylester* und den homologen *Allyl-* und *Propylestern*, wurden die Beobachtungen gemacht. Vf. beschreibt zunächst die Erscheinungen beim Erwärmen u. Abkühlen und die hier zu beobachtende Kopulation. Die beweglichen Kristalle treten auf, wenn man mit einem Lösungsmittel (Monobromnaphtalin) befeuchtet und nahe zum F. erhitzt. Abhängig davon, ob die Kristalle, welche beim Abkühlen auftreten, in der I. oder II. Hauptlage zur Beobachtung kommen, zeigen sie ein anderes Bild oder vereinigen sich bei der Berührung in verschiedener Weise, in der I. Hauptlage als Analogon der Kopulation.

Beim Wachsen eines einfachen Tropfens kann eine Abplattung plötzlich in eine Verwölbung übergehen, indem sich neu hinzutretendes Material in Zwillingstellung ansetzt. Es bildet sich eine Knospe, die zur Gröfse und Form des ursprünglichen Tropfens auswachsen kann. Die Knospe erscheint häufig als eine heftig hervorschieſsende, gleichmäſsig dicke Schlange, welche sich wie ein Wurm krümmt, heftig schlängelnde Bewegungen ausführt u. trotz seitlicher Aufnahme des Materials ausschlieſslich in die Länge wächst, nach Art von Intussusception. Bei anderen fazettierten Kugelgebilden tritt die Störung der inneren Struktur beim Wachstum sehr deutlich hervor. Die Schlangen werden häufig sehr groſs und kontrahieren sich, wobei sie fortgeschleudert werden, zu einer Kugel. Der Tropfen in der I. Hauptlage kann ein bakterienartiges Stäbchen bilden, welches zwischen anderen vorwärts und rückwärts hin- und herkriecht. Die Bewegungsvorgänge und Kraftäuſserungen machen den Eindruck eines von Infusorien erfüllten Wassertropfens. Das Zusammenschrecken der Schlangen erinnert an das der Vortisellen. Manchmal bildet sich an der Teilungsstelle eine Art Querwand, dann tritt plötzlich Bruch ein, indem die Teile die Struktur der ursprünglichen Stäbchen einnehmen (Analogon der Zellbildung). Der Formenreichtum ist noch mannigfaltiger, als hier angedeutet. (Chem.-Ztg. **30**. 1—2. 3/1.) MEUSSER.

Richard Thöldte, *Die Bestimmung der galvanischen Polarisation während des Schlusses des Stromes.* Bezüglich der Methode und Schaltung sei auf das Original verwiesen. Zn in $ZnSO_4$-Lsg. und Cu in $CuSO_4$-Lsg. erweisen sich, wenn die Elektroden rein sind, auch nach dieser Methode als unpolarisierbar; Vf. untersucht

weiter Pt in 10%ig. H_2SO_4. Die Polarisation bei verschiedenen Stromstärken und Elektrodengröfsen wird bestimmt. Bei Verkleinerung der Elektroden wird ein Maximalwert erreicht. Dies Maximum ist ein Beweis dafür, dafs in der Fl. keine Vereinigung von entgegengesetzt geladenen Ionen mehr stattfindet. (Ann. der Physik [4] **18**. 1061—69. 28/12. [Nov.] 1905. Dessau.) W. A. ROTH-Berlin.

G. C. Schmidt, *Über Polarisationserscheinungen in Vakuumröhren.* Vf. resumiert etwa folgendermafsen: Läfst man durch eine Sonde, die sich in einer stromdurchflossenen Entladungsröhre befindet, einen Teil des Hauptstromes gehen, so polarisiert sie sich, infolge der Verarmung von Ionen, nicht infolge einer chemischen Veränderung der Elektrode. Bei gleicher Stromdichte des durch die Sonde fliefsenden Stromes ist die EMK. der Polarisation die gleiche. Ändert man die Stromstärke im Hauptkreise, so ist bei der gleichen EMK. der Polarisation die Stromstärke im Nebenkreis der im Hauptkreis angenähert proportional. Im positiven Licht ist das Anodengefälle für kleine Stromstärken klein, wächst aber mit steigender Stromstärke zu einem Maximum, dem n. Anodengefälle; das Kathodengefälle im positiven Licht ist für kleine Stromstärken ebenfalls sehr klein und wächst rasch mit der Stromstärke. Im dunkeln Zwischenraum verläuft Anoden- und Kathodengefälle so, als wenn sich die Sonde im positiven Licht befindet. Im Glimmlicht wachsen beide Gefälle mit wachsender Stromstärke weit langsamer als im positiven Licht oder im dunkeln Zwischenraum. Im dunkeln Kathodenraum sind beide Gefälle am gröfsten, das Anodengefälle aber im Gegensatz zu den übrigen Teilen der Entladung gröfser als das Kathodengefälle. (Ann. der Physik [4] **18**. 869—903. 28/12. [19/10.] 1905. Königsberg i/Pr. Physik. Kabin. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

James W. Mc Bain, *Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeiten komplexer Ionen.* Es existieren 3 Methoden zur Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeit eines komplexen Ions, das zum Teil zerfallen ist. Die erste ist von BURGESS und CHAPMAN (J. Chem. Soc. London **85**. 1305; C. **1904**. II. 1278), die anderen beiden vom Vf. (Z. f. Elektroch. **11**. 215; C. **1905**. I. 1308). Nur die letzte ist allgemeiner Anwendung fähig. Sie beruht darauf, dafs die Überführung eines jeden Ions gleich seiner Konzentration mal der Wanderungsgeschwindigkeit ist. Vf. gibt jetzt noch eine einfache Berechnungsweise an, die für Kalium-Kadmiumjodidlsgg. durchgeführt wird; sie beruht auf der Annahme, dafs die Beweglichkeit eines Ions bei der betreffenden Konzentration gleich der Beweglichkeit bei unendlicher Verdünnung ist, oder wenigstens, dafs die Beweglichkeiten aller Ionen von der Verdünnung gleichmäfsig beeinflufst werden. Dies ist z. B. für $CaSO_4$ von STEELE u. DENISON (J. Chem. Soc. London **81**. 456; C. **1902**. I. 970) annähernd gefunden worden. Sind in einer Lsg. von Ionen n-analytische Bestandteile, so genügen 1 n Überführungsverss. zur Berechnung aller n Überführungszahlen. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten beweist, dafs unvermutete Ionenbestandteile nicht vorhanden sind.

Man hat durch Überführungsverss. in Ggw. eines Nichtelektrolyten das Vorhandensein einer etwaigen Hydratation nachweisen wollen. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn eine Verb. der Ionen mit dem Nichtelektrolyten eintreten kann. Die scheinbare Überführung des Nichtelektrolyten kommt dadurch zu Stande, dafs die Ionen das Hydratwasser mitnehmen, u. da der Grad der Hydratation von der Verdünnung unabhängig ist, so mufs die scheinbare Überführung des Nichtelektrolyten von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig, dagegen der Konzentration des Nichtelektrolyten direkt proportional sein. (Z. f. Elektroch. **11**. 961 bis 963. 22/12. [27/11.] 1905. Heidelberg.) SACKUR.

V. H. Veley, *Veränderte Form des Apparates zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten nichtleitender Flüssigkeiten.* Die übliche Methode zur Best. von Dielektrizitätskonstanten beruht auf der Gleichung: $W : W' = C' : C$, wenn W zwei Widerstände u. C zwei Kapazitäten sind. W u. C werden konstant gehalten, und W' variiert, bis das Nullinstrument Null anzeigt. Vf. hält W u. W' konstant und variiert C. Er benutzt Flüssigkeitswiderstände und Telephon. Die Kondensatoren war analog den von COHN u. ARONS benutzten (Ann. der Physik [3] **23**. 461), mit dem Unterschied, daſs die Scheibe in vertikaler Richtung beweglich war. Der eine Kondensator enthielt Luft, der andere wurde mit der zu untersuchenden Fl. gefüllt. Die Flüssigkeitswiderstände bestanden aus dest. W. zwischen platinierten Elektroden und besaſsen etwa 9000 Ohm. Zur Messung hoher Dielektrizitätskonstanten bewährten sich MANGANINische Lagg. besser. Nach dieser Methode wurden die Dielektrizitätskonstanten von *Benzol* zu 2,27, von *Tetrachlorkohlenstoff* zu 2,049, von *Äthylenchlorid* zu 11,29 u. von *Monochlorbenzol* zu 10,95 bestimmt. Chlorderivate müssen kurz vor der Messung sorgfältig gereinigt werden, weil sie sich im Sonnenlicht zersetzen. (Philos. Mag. [6] **11**. 73—81. Januar.) SACKUR.

W. Nernst, *Der numerische Wert der Gaskonstante.* Es wird empfohlen, folgende numerische Werte für die *Gaskonstante* R zu verwenden: $R = 0{,}8316 \cdot 10^8$ Erg, = 0,0821 Literatmosphären, = 1,985 Grammkalorien (15° — Kalorie). Das Volumen eines Grammmoleküls eines Gases ist dann bei 0° und 760 mm Hg = 1033,3 g/qcm Druck gleich 22,412 l. Die elektrolytische Gaskonstante $\frac{R}{F}$ ist = $0{,}861 \cdot 10^{-4}$, wenn $F = 96\,540$ Coulombs beträgt.

Die Zählung der Elektrodenpotentiale. Über die Zählung der Elektrodenpotentiale ist noch keine Einigung erzielt worden. Es wird daher empfohlen, stets die elektromotorische Kraft der direkt gemessenen galvanischen Kette anzugeben und dann erst die Einzelpotentiale zu berechnen. Das Potential gegen eine n. Wasserstoffelektrode ist mit ε_h, das Potential gegen die n. Kalomelelektrode mit ε_c zu bezeichnen. (Z. f. Elektroch. **12**. 1. 5/1. Maſseinheitenkommission der deutschen Bunsengesellschaft.) SACKUR.

W. Wien, *Über die Energie der Kathodenstrahlen im Verhältnis zur Energie der Röntgen- und Sekundärstrahlen.* Vf. miſst die Wärmeentw. durch die Strahlen bolometrisch und thermoelektrisch. Die Energie der erzeugenden Kathodenstrahlen wird kalorimetrisch bestimmt. Vf. findet die Energie der RÖNTGEN-Strahlen: Energie der Kathodenstrahlen = $9{,}17 \cdot 10^{-4}$, nach der Korrektur für die Absorption in der Röhrenwand $1{,}35 \cdot 10^{-3}$. Für die Impulsbreite der RÖNTGEN-Welle ergibt sich $1{,}15 \cdot 10^{-10}$ cm. Die Energie der RÖNTGEN-Strahlen ist ca. 530-mal so groſs als die der Sekundärstrahlen. Die groſsen Geschwindigkeiten der Sekundärstrahlung ist nur schwierig zu erklären. (Ann. der Physik [4] **18**. 991 bis 1007. 28/12. [Nov.] 1905. Würzburg. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

L. R. Ingersoll, *Der Faraday- und Kerreffekt im ultraroten Spektrum.* Der Faradayeffekt besteht in der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes im Magnetfelde u. der Kerreffekt in der Drehung dieser Ebene, welche hervorgerufen wird durch Reflexion an der polierten Oberfläche eines Magnetpoles oder an einem paramagnetischen Spiegel im Magnetfelde. Unter Rotationsdispersion versteht man die Variation dieser Drehung mit der Wellenlänge. Vf. stellt sich die Aufgabe, diese *Veränderung im ultraroten Teile des Spektrums* zu untersuchen. Zur Unters. des Faradayeffekts wurde polarisierte Strahlung einer bestimmten Wellenlänge (0,5—4,3 μ) durch Schwefelkohlenstoff, der sich zwischen den Polen eines starken

Elektromagneten befand, und einen Analysator hindurch auf ein Bolometer geschickt; die Drehung der Polarisationsebene konnte dann aus der Veränderung des Galvanometerausschlages berechnet werden. Bei konstanter Feldstärke nimmt die Drehung bei wachsender Wellenlänge stark ab. Die alten Formeln von MAXWELL, DRUDE u. a. sind zur Berechnung nicht brauchbar; fügt man aber zur DRUDEschen Formel ein Korrektionsglied, welches dem Absorptionsband des CS_2 im Ultrarot entspricht, so erhält man gute Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte.

DU BOIS hatte gezeigt [Ann. der Physik **31**. 25(1891)], daſs der Kerreffekt im sichtbaren Spektrum mit der Wellenlänge wächst, bei langen Wellen ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Der benutzte App. war mutatis mutandis dem für den Faradayeffekt benutzten analog. Die Drehung nimmt bei den magnetischen Metallen *Stahl*, *Kobalt*, *Nickel* u. bei *Magnetit* oberhalb 1 μ ab. Die vollständigen Rotationskurven zeigen eine deutliche Ähnlichkeit mit den typischen Dispersionskurven im Gebiete eines Absorptionsbandes. Bei Ni u. Magnetit wird die Drehung für eine bestimmte Wellenlänge Null u. ändert dann ihr Vorzeichen. Für eine magnetische Legierung nach HEUSLER ist sie, wenn überhaupt vorhanden, geringer als $^1/_{10}$ der des Stahls oder Eisens, obwohl ihr Magnetismus von derselben Gröſsenordnung ist. Eine eindeutige Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien zur Erklärung der magnetischen Drehung läſst sich aus den Ergebnissen nicht ableiten; doch scheint manches dafür zu sprechen, daſs die Ursache im Halleffekt zu suchen ist. (Philos. Mag. [6] **11**. 41—72. Jan. 1906. [Juli 1905.] Phys. Lab. Univ. Wisconsin.) SACKUR.

Gerhard Glage, *F. E. Neumanns Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit gut leitender Körper in Stab- und Ringform und ihre Durchführung an Eisen, Stahl, Kupfer, Silber, Blei, Zinn, Zink, Messing, Neusilber.* Die Methode wird ausführlich mathematisch diskutiert: sie ist unabhängig von einem theoretisch genau definierten Anfangszustande. In der Nähe der Enden des Stabes werden zwei Thermoelemente angebracht und die Summe und die Differenz ihrer EMK. durch Kompensation gemessen. Die Resultate sind auf ca. $^1/_2$ % genau. Die Resultate sind im Mittel:

Material	Temperatur	Temperaturleitfähigkeit	Innere Wärmeleitfähigkeit
„Eisen“	80°	0,182	0,147
„Stahl“	80°	0,118	0,110
Kupfer	75°	1,12	0,905
Messing	75°	0,375	0,293
Zink	50°	0,412	0,274
Neusilber	80°	0,131	0,106
Silber	80°	1,69	0,994
Blei	40°	0,244	0,0857
Zinn	35°	0,378	0,149

(Ann. der Physik [4] **18**. 904—40. 28/12. [Oktober.] 1905. Mariendorf bei Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

Max Reinganum, *Über Energie und spezifische Wärme in der Nähe der kritischen Temperatur.* Der VAN DER WAALSsche Koeffizient a ist nicht konstant. Vf. berechnet die Abhängigkeit von a in der Nähe der kritischen Temperatur von Volumen und Temperatur für Ä., CO_2, Äthylen, i-Pentan nach AMAGAT, RAMSAY und YOUNG. a nimmt bei konstanter Temperatur und wachsender D. bis auf die Hälfte seines Wertes bei groſser Verdünnung ab, um dann wieder zu steigen. Zwischen v = 2,4 und 10 ccm hat c_v sowohl nach der Isothermen-, wie nach der

kalorimetrischen Methode im Maximum. Oberhalb der kritischen Temperatur gilt das VAN DER WAALSsche Gesetz immer besser, wird a immer unabhängiger vom Volumen. (Ann. der Physik [4] **18**. 1008—19. 28/12. [22/10.] 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

Philip Blackman, *Molekulares Leitvermögen von Wasser.* Das molekulare Leitvermögen K von W. kann durch die Formel $K = \mu v_{HX} + \mu v_{M,OH} - \mu v_{M,X}$ berechnet werden. K hängt von der Temperatur, der molekularen Konzentration u. der Natur der S. ab. Es läßt sich zeigen, daß der Wert von K um so größer ist, je stärker die S. ist. Dies liefert eine Methode zur Best. der relativen Stärke von SS. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 237. 10/11. 1905.) SACKUR.

A. Leduc, *Über die Schmelzwärme des Eises.* Die Schmelzwärme des Eises ist nicht hinreichend genau bekannt, da die verschiedenen Angaben um mehr als 1% schwanken. In der Unsicherheit der kalorimetrischen Methoden kann dieser Umstand nicht begründet sein. Der BUNSENsche Wert 80,03 kal. ist berechnet aus der Volumendifferenz des festen und fl. Wassers. Eine geringe Änderung der D. des Eises muß daher auf die Schmelzwärme einen bedeutenden Einfluß ausüben. Tatsächlich fand Vf., daß die D. des Eises nicht, wie BUNSEN angenommen 0,916 74 bei 0°, sondern 0,9176 ist. Dann berechnet sich aus den BUNSENschen Verss. für die Schmelzwärme der Wert 79,15 kal. (15° kal.), in guter Übereinstimmung mit dem von LAPROVOSTAYE und DESAINS zu 79,25 gefundenen. Die Schmelzwärme des Eises kann daher mit Sicherheit zu 79,2 kal. angenommen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 46—48. [2/1.*].) SACKUR.

Victor Sammet, *Die Gleichgewichte* $6H^{\cdot} + 5J' + JO_3' \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$ *und* $6H^{\cdot} + 5Br' + BrO_3' \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$, *chemisch und elektromotorisch bestimmt.* Vf. hat die Resultate zusammen mit LUTHER kurz mitgeteilt (Z. f. Elektroch. **11**. 293; C. **1905**. II. 13) und gibt hier das ausführliche Zahlenmaterial, auch Vergleiche seiner Zahlen mit früher von anderen Autoren gefundenen. Für HJO_3 findet Vf. bei 60° und $^1/_3$—$^1/_{11,5}$-n. Lsgg. aus dem Leitvermögen Dissociationskonstanten zwischen 0,140 und 0,114, während ROTHMUND und DRUCKER (Z. f. physik. Ch. **46**. 849; C. **1904**. I. 508) bei 25° 0,190 gefunden haben. Um an Jod ungesättigte Lsgg. untersuchen zu können, schüttelt Vf. die Lsgg. mit CCl_4, das eine bekannte Menge Jod gel. enthält und sich mit der wss. Lsg. ins Gleichgewicht setzt (Verteilungskonstante von JAKOWKIN). Die unter ganz verschiedenen Verhältnissen gefundenen Werte der Gleichgewichtskonstanten stimmen sehr gut (0,23 bis $0{,}46 \cdot 10^{-46}$). Alle Folgerungen aus der Dissociationstheorie und dem Massenwirkungsgesetz gelten also auch für diese komplizierte Rk. Auch bei 60° ist die Übereinstimmung überraschend gut.

Die EMK. der Kette $Pt(JO_3', H^{\cdot}, J_2)$—$(J_2$—$J')Pt$ wird nicht direkt gemessen, sondern durch Vergleich beider Elektroden mit der Kalomelnormalelektrode. Wie es scheint, wird an der ersten Elektrode die Jodsäure direkt zu Jod reduziert. Das n. elektrolytische Potential der Jodionjodelektrode ist bei 25° 0,905 Volt. Für die entsprechende Bromelektrode ist der Wert 1,337 Volt.

Die Verss., das Jodsäuregleichgewicht in gesättigten Borsäure-Natriumborat-Lsgg. zu messen, führen nicht zum Ziel, da sich unterjodige S. bildet. (Z. f. physik. Ch. **53**. 641—91. 22/12. 1905. Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Ernest Linder und **Harold Picton**, *Lösung und Pseudolösung.* (Forts. von

J. Chem. Soc. London **61**. 114; C. **92**. I. 371.) Wird kolloidales *Arsensulfid* durch Metallsalze koaguliert, so ist der Nd. ein Metallderivat eines komplexen Hydrosulfids, nach der Gleichung: $x As_2S_3H_2S + BaCl_2 = x As_2S_3BaS + 2HCl$. Vierwertige Metalle, wie Platin und Zirkonium koagulieren As_2S_3 in verd. Lsgg. nicht. Kolloidales Ferrihydroxyd verschiedenen „Grades" wurde durch Dialyse hergestellt und die physikalischen und chemischen Eigenschaften seiner Lsgg. ähnlich wie beim As_2S_3 untersucht. Die substantive Färbung von kolloidalem $Fe(OH)_3$ u. As_2S_3 durch Methylviolett und Anilinblau ist dem Vorgange sehr ähnlich, welcher bei der Koagulierung dieser Kolloide durch Metallsalze eintritt. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 240. 10/11. 1905.) SACKUR.

A. Smits, *Über die relativen Dampfspannungen der drei verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen.* Vf. hat aus der Arbeit von RUDOLF SCHENCK und W. HELLER, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2139; C. **1905**. II. 192) Schlüsse gezogen, die einerseits die Bedeutung der Ergebnisse dieser Arbeit erhöhen, andererseits aber zeigen, daſs SCHENCK u. HELLER bei 2 oder 3 Versuchsreihen Drucke gemessen haben, die ein wenig unter den Gleichgewichtsdrucken liegen.

Die verschiedenen C-Modifikationen beteiligen sich am homogenen Gleichgewichtssystem nur im Gaszustand, und die Ursache der Verschiedenheit der Konstanten des Gleichgewichtes zwischen CO, CO_2 und den 3 Formen des C bei derselben Temperatur ist in der Verschiedenheit der Dampfspannung der 3 C-Modifikationen zu suchen. Der Partialdruck des C, p_C = Maximaldruck des festen C bei der betrachteten Temperatur ist als solcher für dieselbe C-Modifikation eine Konstante; variiert man aber mit SCHENCK u. HELLER die C-Modifikation, so muſs man p_C in den Gleichgewichtsgleichungen beibehalten. Für $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ ist also $K_1 p_C = p^2_{CO} : p_{CO}$, für $Fe + CO_2 \rightleftharpoons FeO + CO$ vereinfacht sich der Wert der Gleichgewichtskonstante $K_2 = (p_{CO} \cdot p_{FeO}) : (p_{CO_2} \cdot p_{Fe})$ zu $K_2 = p_{CO} : p_{CO_2}$ unter der Annahme, daſs die verschiedenen C-Modifikationen sich in gleichem Maſse in Fe lösen, also die Dampfspannung des Fe in gleichem Maſse beeinflussen. Die Summe des Partialdruckes von CO und CO_2 ist dann der Gleichgewichtsdruck $P = k_1 p_C (1 + k_2) : k_2^2$, woraus sich ergibt, daſs P umso gröſser, je gröſser die Dampfspannung der C-Modifikation, für die 3 Formen des C also $P : P' : P'' = p_C : p'_C : p''_C$.

In dem von SCHENCK und HELLER untersuchten Temperaturintervall ist der Graphit die stabile, amorphe Kohle aber und Diamant die metastabile Modifikation des C, in Systemen einer Komponenten besitzt die stabile Form die kleinste, die metastabile Form die gröſste Dampfspannung. Auffallenderweise findet, wenn die C-Dampfspannung über die Dampfspannung des Graphits hinausgegangen ist, keine Kondensation zu Graphit statt, obwohl der Dampf doch in Bezug auf Graphit übersättigt ist. Bei den Verss. von SCHENCK u. HELLER nun, wo neben der Reaktion $CO_2 + C \longrightarrow 2CO$ die Rk. $2CO \longrightarrow CO_2 + C$ verläuft, bildet sich aus CO in Kontakt mit Fe Graphit; man erreicht also hier auf einem Umweg, was sich bei derselben Temperatur auf direktem Wege nicht realisieren lieſs, die Umwandlung der metastabilen C-Modifikation Diamant, in die stabile Modifikation Graphit. Die Spannung, mit der sich der C am vermeintlichen Gleichgewicht beteiligt, wird unterhalb des Dampfdruckes von Diamant liegen, und die Differenz zwischen seiner Spannung und der des Graphits wird nur von der Geschwindigkeit abhängen, mit der Diamant verdampft und der C-Dampf sich zu Graphit kondensiert. Gleichgewicht kann erst eintreten, wenn die Umwandlung vollständig ist, also bei der C-Dampfspannung des Graphits. Was für Diamant gilt, gilt auch für amorphe Kohle, und SCHENCK und HELLER haben bei ihren Verss. mit amorpher Kohle und Dia-

mant keine Gleichgewichtsdrucke gemessen, wiewohl man aus den beobachteten grofsen Unterschieden in den Enddrucken schliefsen mufs, dafs die herrschende C-Dampfspannung ziemlich weit oberhalb derjenigen von Graphit lag.

Vf. berechnet dann noch aus einer Tabelle von SCHENCK u. HELLER das Verhältnis der Dampfspannungen $p_C : p'_C : p''_C$ für 500° = 3,7 : 1,8 : 1, für 550° = 4,1 : 2,4 : 1, für 600° = 5,2 : 4,1 : 1, für 641° = 5,4 : 4,2 : 1, macht auf die Bedeutung dieser Zahlen aufmerksam und auf ihre Verwertung bei dem Studium des Gleichgewichtes $CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$, dessen Fortsetzung er sich vorbehält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4027—33. 29/12. [11/11.] 1905. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

C. Matignon und **E. Cazes**, *Ein neuer Verbindungstypus in der Gruppe der seltenen Metalle.* (Vgl. S. 325.) Das wasserfreie Samariumchlorid, $SmCl_3$, besitzt die Eigenschaft, durch H zum *Samariumchlorür*, $SmCl_2$, reduziert zu werden. Die Reduktion erfordert eine ziemlich hohe Temperatur; man verarbeitet zweckmäfsig nur geringe Mengen von $SmCl_3$, die man in einem Platinschiffchen in einer dicken Glasröhre in einem Strom von absolut trockenem H stark erhitzt. Die M. schwärzt sich, schm. und bläht sich durch den entweichenden HCl auf. Die Rk.:

$$SmCl_3 + H = SmCl_2 + HCl$$

ist umkehrbar. Der H läfst sich mit Vorteil durch trockenes NH_3-Gas ersetzen:

$$3\,SmCl_3 + 4\,NH_3 = 3\,SmCl_2 + 3\,NH_4Cl + N;$$

nach Beendigung der Reduktion läfst man das $SmCl_3$ im H-Strom erkalten, um die B. von NH_3-Additionsprodd. zu verhindern. — Ein dritter Weg zur Darst. des Chlorürs besteht darin, das $SmCl_3$ mit der berechneten Menge von Aluminiumpulver zu mischen und das Gemisch in einem H-Strom kräftig zu erhitzen:

$$3\,SmCl_3 + Al = AlCl_3 + 3\,SmCl_2.$$

Das Samariumchlorür bildet eine dunkelbraune Kristallmasse, zerrieben ein braunrotes Pulver, D^{23}. 3,687, unl. in CS_2, k. absol. A., Chlf., Bzl., Pyridin etc. Die Unlöslichkeit in absol. A. ist besonders bemerkenswert! W. löst das $SmCl_2$ sogleich zu einer dunkel braunroten Fl.; gleichzeitig tritt Entw. von H und allmähliche Entfärbung ein. Zum Schlufs hat sich unl. gelbliches Samariumoxyd gebildet, während in der Fl. das gesamte Cl enthalten ist. An der Luft zieht das Chlorür rasch W. an, färbt sich zunächst blutrot und erleidet dann die eben erwähnte Umwandlung.

Unter denjenigen Bedingungen, wo $SmCl_3$ zu $SmCl_2$ reduziert wird, bleiben H- und NH_3-Gas auf Neodym- und Praseodymchlorid ohne Wrkg. Sehr wahrscheinlich bilden aber auch diese beiden Metalle unter geeigneten Bedingungen ein Chlorür. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 83—85. [8/1*.].) DÜSTERBEHN.

E. H. Riesenfeld, *Vom Überchromsäureanhydridtriamin.* (Nach Verss. von **W. A. Kutsch** und **Ohl**.) (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1885. 3380. 3578; C. **1905**. II. 103. 1573. 1715.) Die Zus. der bei der Oxydation von Chromat mit H_2O_2 entstehenden Substanzen ist nicht nach dem Ammoniakgehalt der Lsg. verschieden, wie HOFMANN und HIENDLMAIER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3059; C. **1905**. II. 1409) angeben. Ob die $(NH_4)_2CrO_4$-Lsg. nur 2,5 % freies NH_3 enthält oder an NH_3 gesättigt ist, es entsteht zunächst immer das *Ammoniumperchromat der Formel* $(NH_4)_3CrO_8$, vorausgesetzt, dafs die Lsg. hinreichend H_2O_2 enthält (3—5 %), u. dafs sie sich bis zum völligen Auskristallisieren nicht über 0° erwärmt. Dagegen ist die Ausbildungsform der Kristalle vom NH_3-Gehalt abhängig; bei geringem NH_3-Gehalt entstehen rotglänzende, oktaedrische Pyramiden, bei hohem NH_3-Gehalt die von HOFMANN und HIENDLMAIER als Verunreinigung erhaltenen, sternförmig zu-

sammengewachsenen und kreuz- und sternartig gruppierten rötlichgelben, nicht pleochroitischen Spiefse; bisweilen sind diesen annähernd quadratische, plattenförmige Kristalle mit diagonaler Auslöschung beigemengt. Diese 3 Kristallarten scheinen dem gleichen System anzugehören; sie zeigen sämtlich sehr schwachen Pleochroismus.

Enthält die Lsg. ungenügendes H_2O_2, oder erwärmt sie sich während der Darst. über 0°, so entsteht entweder ein Gemisch von überchromsaurem Ammonium, $(NH_4)_3CrO_8$, u. Überchromsäureanhydridtriamin, $(CrO_4 \cdot 3NH_3)$, oder nur das letztere; denn sie ist die beständigere Verb. u. entsteht auch unter O-Entw. aus $(NH_4)_3CrO_8$ durch Erwärmen auf 40° in 10 %ig. NH_3 momentan oder in 10 %ig. NH_3 bei Zimmertemperatur allmählich. — Zur *Darst.* von reinstem *Überchromsäureanhydridtriamin* versetzt man daher 25 ccm 10 %ig. NH_4OH und 5 ccm 50 %ig. Chromsäureanhydridlsg. bei 0° tropfenweise mit 5 ccm H_2O_2 von 30 %, läfst 1 Stunde in einer Kältemischung stehen, erwärmt die Lsg. mit dem abgeschiedenen $(NH_4)_3CrO_8$ auf 50°, bis die lebhafte Gasentw. aufhört und sich das Salz fast vollständig gel. hat, filtriert und kühlt auf 0° ab, wobei sich lange, schon von WIEDE beschriebene Nadeln ausscheiden; diese sind nach HOFMANN und HIENDLMAIER (*α-Perchromatoammin*) isomer zu den plattenförmigen Gebilden (*β-Perchromatoammin*). Nach kristallographisch-optischer Unters. durch **A. Osann** (vgl. Original) sind aber beide Kristallformen sehr wahrscheinlich identisch. Auch das spez. Gewicht aller drei Formen ist gleich (gemessen an einer Mischung von Ä. und Acetylentetrabromid), beträgt 1,964 bei 15,8°, und so dürften sie wohl identisch sein.

Bei Zers. von Überchromsäureanhydridtriamin mit SS. wird, wie bei überchromsauren Salzen, nicht aller O gasförmig entwickelt, sondern die Lsg. scheidet mit HJ noch J aus; sie enthält merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd (nachweisbar mit CrO_5 oder Titansäure), **besteht also nicht aus Chromiperoxyd** (HOFMANN, HIENDLMAIER), sondern aus einem Gemisch von Chromoxyd u. H_2O_2. Die Menge des gasförmig entwickelten O und des gebildeten H_2O_2 hängt von der Konzentration der zur Zers. verwandten S. ab; je konzentrierter diese ist, desto mehr H_2O_2 bleibt in Lsg.; man kann so jede gewünschte Anzahl von Äquivalenten O in Gasform erhalten, wie Vf. in Tabellen dartut. — Dafs Überchromsäureanhydridtriamin, mit S. übergossen, sich nicht wie die überchromsauren Salze zu grünem, sondern zu rotviolettem Oxydsalz zersetzt, scheint beim hohen NH_3-Gehalt des Salzes nicht bemerkenswert; das rotviolette Prod. geht bei längerem Kochen in grünes Chromoxydsalz über.

Da somit weder die Existenz zweier Isomeren des Überchromsäureanhydridtriamins, noch die B. von Chromiperoxyd bei seiner Zers. in saurer Lsg. bestätigt werden konnte, sind alle von HOFMANN und HIENDLMAIER hieraus auf die Konstitution dieser Verb. gezogenen Schlüsse vorläufig hinfällig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4068—74. 29/12. [13/11.] 1905. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Philos. Abt.) BLOCH.

Z. Karaoglanow, *Über Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen.* (Z. f. Elektroch. **11**. 401; C. **1905**. II. 607.) Die elektrolytische Reduktion von *Ferri*salz kann in ihrem zeitlichen Verlauf durch die Depolarisationsgeschwindigkeit oder durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Ferriions oder des in das Ion zerfallenden komplexen Ions bedingt werden, je nachdem welcher Vorgang der langsamere ist. Es gibt verschiedene Versuchsanordnungen, mit deren Hilfe man die Nachdiffusion berechnen kann. Vf. benutzt das von H. J. B. SAND gegebene (Z. f. physik. Ch. **35**. 641; C. **1901**. I. 241), nämlich die Beobachtung der Zeit ϑ, nach welcher im ungerührten Elektrolyten bei konstanter Stromstärke an den Elektroden an Stelle des ursprünglichen Vorganges ein anderer auftritt (meist O_2- oder H_2-Entw.) Die mathematische Durchführung des Problems ergibt die Gleichung:

(1) $i\sqrt{\vartheta} = c \cdot \text{konst.}$ Gilt ferner für die Ferrireduktion und Ferrooxydation die PETERSsche Gleichung, und trägt man die Elektrodenspannung als Funktion der „reduzierten" Zeit, d. h. des Verhältnisses der jeweilig verflossenen Zeit t zu ϑ graphisch auf, so werden alle Kurven identisch und unabhängig von Konzentration und Stromdichte, allerdings nur, wenn Konvektion ausgeschlossen wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Beziehungen wird die schon früher benutzte Zersetzungszelle und das übliche Verf. benutzt. Die Einzelspannungen werden durch Kompensation gegen eine Kalomelelektrode gemessen, die zahlreichen Versuchsergebnisse werden tabellarisch u. graphisch wiedergegeben. Für ein u. dieselbe Konzentration ist die Formel (1) gültig. Aus dem Zahlenwert der Konstanten kann die Veränderung der Diffusionskonstante durch verschiedene Umstände berechnet werden. Mit Erhöhung der Temperatur steigt diese nicht linear, sondern schneller. Für Ferri- und Ferroion ist sie gleich, ähnlich wie es GRAHAM für Ferro- und Ferricyankalium gefunden hat. Mit steigender Konzentration nimmt der Ausdruck $\frac{i\sqrt{\vartheta}}{c}$ ab. Mit blankem Pt, Ir, vergoldeten oder versilberten Elektroden erhält man identische Resultate, für platiniertes Pt ist bei gleichen Dimensionen die Konstante $i\sqrt{\vartheta}$ größer. Der störende Einfluß der Konvektion ist um so größer, je wärmer und je konzentrierter die Lsg. ist. (Z. f. Elektroch. **12**. 5—16. 5/1. 1906. [1/10. 1905.] Leipzig. Physik. chem. Inst.) SACKUR.

James Moir, *Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien.* Bei der Auflösung von $Zn(OH)_2$ in Alkali stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Alkali u. der Zinksäure ein, welches von 2 Seiten erreicht werden kann, nämlich 1. durch Zusatz von überschüssigem $Zn(OH)_2$ zu Alkali, und 2. durch Verdünnen einer konzentrierten an $Zn(OH)_2$ gesättigten Alkalilsg. durch W. Im letzteren Falle wird etwas $Zn(OH)_2$ gefällt, und das Gleichgewicht stellt sich langsam ein. In beiden Fällen ist dasselbe nur von der Konzentration an freiem Alkali abhängig. Die Verss. wurden in einem Konzentrationsbereich von 7—0,01-n. Alkali ausgeführt; es ergab sich, daß der Zinkgehalt nur von der Konzentration der *Hydroxylionen* abhängt. Die entsprechende Löslichkeitskurve hat ungefähr die Form einer Parabel, deren Tangente niemals durch den Nullpunkt geht. Demnach ist kein Anzeichen für das Bestehen einer Verb. wie $ZnO \cdot 8KOH$ vorhanden. Beim Arbeiten mit Cyanidlösungen ist praktisch das gesamte Zn als Cyanid und nicht als Zinkat gelöst. Ist y der Gehalt an Zn, x der an Alkali, so gilt die Gleichung $y = 0{,}004x\,\frac{79x+6}{x+2}$. Beim Verdünnen von K- oder Na-Zinkatlösungen tritt zwar langsame, aber vollständige Hydrolyse ein; daher ist die Dissociationskonstante der S. H_2ZnO_2 ($K \cdot H_2ZnO_2 = H^{\cdot} \cdot HZnO_2'$) kleiner als die des W. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 310—11. [21/12.* 1905].) SACKUR.

R. Hollmann, *Über die Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle. III.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **50**. 567; C. **1905**. I. 577.) Untersucht werden $MnSO_4 + CuSO_4$ und $CuSO_4 + ZnSO_4$. Mn und $CuSO_4$ gehören zur Gruppe I (Abt. 2), da beide Komponenten identische Hydrate besitzen. Vf. arbeitet bei 0 und 17°. Die Isothermen werden gezeichnet und diskutiert. Zn und $CuSO_4$ gehören der Gruppe IV (Abt. 14) der Spaltungstypen an, da sie kein gemeinsames Hydrat besitzen. In einem gewissen Temperaturintervall können vier verschiedene Arten von stabilen Mischkristallen $(ZnCu)SO_4$ dargestellt werden. Aus den Spaltungsdiagrammen lassen sich Schlüsse über Gleichgewichtstemperaturen in übersättigten Lsgg. reiner Salze ziehen. (Z. f. physik. Ch. **54**. 98—110. 22/12. [Juli] 1905. Heidelberg und Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

R. Sahmen, *Über die Mischkristalle von Mangansulfat und Zinksulfat zwischen 0° und 39°.* Die Salze gehören wie $(ZnCu)SO_4$ zur Gruppe IV der Spaltungstypen, da sie kein gemeinsames Hydrat besitzen (s. vorst. Ref.). Vf. arbeitet nach der Kristallisationsmethode und analysiert die ausgeschiedenen Mischkristalle. Die Diagramme werden diskutiert. Das Salzpaar gehört auch oberhalb 40° zur selben Gruppe der Spaltungstypen. (Z. f. physik. Ch. **54**. 111—20. 22/12. [Juli] 1905. Dorpat-Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Werner und **A. Grün**, *Über gemischte, Äthylendiamin und Ammoniak enthaltende Triamminkobaltsalze.* Es zeigte sich, daſs der Eintritt von Äthylendiamin den Chemismus und die physikalischen Eigenschaften von Triamminsalzen mehr ändert als bei Tetramminsalzen, und daſs die Beständigkeit des Kobaltiakradikals durch Eintritt von Äthylendiamin erniedrigt wird. Als Ausgangsmaterial für die Unters. diente ein *Trinitro-äthylendiamin-ammin-kobalt* $[(en)(H_2N)Co(NO_2)_2]$, welches sich aus Äthylendiammin (en) und ERDMANNschem Salz neben anderen bildet. Es ähnelt dem Trinitrotriamminkobalt auch konstitutionell und tritt, wie dieses, in dimorpher Form auf. Durch kochende HCl verwandelt es sich in ein schwarzes Salz, das nach Kristallisation aus HCl haltendem W. in grünschwarze Nadeln übergeht und sich als en-haltiges *Dichloro-aquo-en-ammin-kobaltchlorid*, $[Cl_2Co(OH_2)(NH_3)(en)]:Cl'$, erweist. Durch W. tritt infolge von Hydratation rasch Dissociation ein, wobei die grüne Lsg. blau wird. Das in der Lsg. vorhandene Radikal läſst sich als Oxalat abscheiden: *Chloro-aquo-en-ammin-kobalt-oxalat*, $[ClCo(OH)_2(NH_3)(en)]:C_2O_4'$. Durch HBr wird aus der blauen Lsg. *Chloro-bromo-aquo-en-ammin-kobaltbromid*, $[(Cl)(Br)Co(OH_2)(NH_3)(en)]:Br'$, in olivgrünen Nadeln abgeschieden. — Hieraus entsteht durch HBr *Dibromo-aquo-en-amminkobaltbromid*, $[(Br)(Br)Co(OH)_2(NH_3)(en)]Br$, in blauschwarzen oder braunen Kristallen, die beim Zerdrücken ein grünes Pulver geben. Über die experimentellen Einzelheiten vgl. das Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4033—40. 29/12. [30/11.] 1905. Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Herbert N. Mc Coy, *Die Beziehung zwischen der Radioaktivität und der Zusammensetzung von Uranverbindungen.* Man hatte früher nur eine ungefähre Proportionalität zwischen der Aktivität und dem Prozentgehalte an *Uran* in dessen Verbb. gefunden. Vf. hat gezeigt (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 391; C. **1905**. I. 1456), daſs die Differenzen durch die verschieden starke Absorption der α-Strahlen hervorgerufen werden. Zur Herst. eines Normalmaſses der Radioaktivität empfiehlt sich das folgende Verf.: Käufliches U-Sals wird nacheinander mit Ammoniumcarbonat, -sulfid und Bariumsalzen behandelt und auf diese Weise gereinigt. Das gefällte Ammoniumuranat wird im Sauerstoffstrom zu U_3O_8 geglüht, dieses im Achatmörser zerkleinert, mit Chlf. zu einer Paste verrieben und dann mit mehr Chlf. auf einen Metallteller aufgegossen. Durch Verdunsten des Chlf. entsteht ein völlig gleichmäſsiger Film, dessen Aktivität monatelang konstant bleibt.

Mit diesem Normalmaſs wurden die Aktivitäten von Uranerzen verglichen; um den durch die verschiedene Absorption bedingten Fehler der α-Strahlen zu eliminieren, wurde auf unendlich dünne Schichtdicken extrapoliert. Die Erze — *Pechblende, Gummit, Carnotit* — wurden mit A. im Achatmörser sehr fein zerrieben u. dann Films mit Chlf., A. und W. hergestellt. Für 5 verschiedene Erze, deren U-Gehalt zwischen 51,1 und 39,9% schwankte, war das Verhältnis Urangehalt zu Aktivität sehr genau konstant, und zwar war die Aktivität 4,15 mal so groſs, wie man aus dem U-Gehalt durch Vergleich mit den reinen U-Verbb. erwarten durfte. Ist dieser Mehrbetrag durch Ra und die anderen radioaktiven Elemente zu erklären, so ist anzunehmen, daſs das U der Stammvater aller dieser Stoffe ist. Vernachlässigt man die anderen aktiven Stoffe, so kann man die relative Aktivität des Ra und U berechnen.

Rutherford und Boltwood (Am. J. Science, Silliman **20**. 55; C. **1905**. II. 536) haben gezeigt, dafs ein Teil Ra mit $1{,}35 \cdot 10^6$ Teilen U im Gleichgewicht ist; mithin ist das Ra $3{,}15 \cdot 1{,}35 \cdot 10^6 = 4{,}25 \cdot 10^6$ mal stärker als U. Aus der Intensität des Sättigungsstromes über 1 g U und 1 g Ra berechnet sich dies Verhältnis zu $3{,}3 \cdot 10^6$. Möglicherweise sind *Emanium* und *Aktinium* die Zwischenprodd. zwischen U und Ra. (Philos. Mag. [6] **11**. 176—86. Jan. 1906. [Aug. 1905.] Chicago.) Sackur.

Gottlieb Kučera, *Über die von den sekundären β- und γ-Strahlen des Radiums in verschiedenen Gasen hervorgebrachte Ionisation.* Die β- und γ-Strahlung von 5 mg $RaBr_2$ trifft auf einen Schirm, der die Sekundärstrahlung in ein mit verschiedenen Gasen gefülltes Elektrometer fallen läfst. Die Zeit, die die Blättchen zum Zusammenfallen brauchen, wird gemessen. Die β-Strahlung und ein Teil der γ-Strahlung kann durch Pb abgefangen werden. Die auf Pb als Radiator bezogene relative Ionisation durch Sekundärstrahlung verschiedener Stoffe (Pt, Zn, Cu, Ni, Fe, Al, Glas, Ebonit, Papier, Luft) ist in allen Gasen (H_2, Luft, O_2, CO_2, SO_2) dieselbe. Das Verhältnis der sekundären Strahlung: Atomgewicht, als Funktion des At.-Gew. aufgetragen, scheint eine glatte, zur Abszissenachse schwach konvexe Kurve zu bilden. Die durch γ-Strahlung allein hervorgerufene Sekundärstrahlung, wobei eine 6,2 mm starke Pb-Platte eingeschaltet war, ist ca. 1% der durch alle β- + γ-Strahlen hervorgerufenen. Die γ-Strahlen veranlassen auch da, wo sie aus einem Körper heraustreten, eine sekundäre Strahlung. Bezieht man die in verschiedenen Gasen hervorgerufenen Ionisationen auf Luft, so erhält man für die Sekundärstrahlung von Pb, für harte γ-Strahlen und direkte β- und γ-Strahlen des Ra die gleichen Zahlen. Es scheint, dafs die Sekundärstrahlung vorwiegend aus β-Strahlen besteht. Frisch bereitete Gase, namentlich SO_2, zeigen zu hohe Ionisation, die allmählich auf den n. Wert sinkt. Wahrscheinlich enthalten die Gase anfangs Ionen von kleiner Beweglichkeit, die sich nur langsam rekombinieren. (Ann. der Physik [4] **18**. 974—90. 28/12. [Okt.] 1905. Prag. K. k. Phys. Inst. der böhm. Univ.) W. A. Roth-Berlin.

A. H. W. Aten, *Bemerkungen über die Löslichkeit von $HgCl_2$ in Äthylacetat und Aceton.* Unterhalb u. bis +10,0° bildet $HgCl_2$ und Aceton eine *Verb.* $HgCl_2 \cdot CH_3COCH_3$. Das sich anfangs leicht lösende $HgCl_2$ scheidet sich zum Teil in Form der Verb. wieder ab. Bei +10,0° lösen sich 23,5 Mol.-% $HgCl_2$ in Aceton, wenn sich die Verb. nicht bildet, sonst nur 18,7. Der Übergangspunkt ist 13°. Die Löslichkeiten des $HgCl_2$ für sich haben weder in Äthylacetat, noch in Aceton einen merklichen Temperaturkoeffizienten. Mit Äthylacetat bildet sich keine Verb., auch nicht bei —80°. Die Aceton-$HgCl_2$-Verb. mufs in Lsg. stark dissociiert sein. (Z. f. physik. Ch. **54**. 121—23. 28/12. [Aug.] 1905. Amsterdam.) W. A. Roth-Berlin.

L. Hackspill, *Reduktion von Silber- und Kupferchlorid durch Calcium.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 106; C. **1905**. II. 534.) Durch Erhitzen von wechselnden Mengen AgCl und Ca in einem eisernen Schiffchen im Porzellanrohr bei Luftabschlufs oder in einem mit MgO ausgefütterten, durch Schraubdeckel verschlossenen, eisernen Tiegel erhielt Vf. *Silber-Calcium-Legierungen* mit einem Ca-Gehalt bis zu 45%. Die Legierungen mit 6,3, 13,3 und 16% Ca waren homogen, diejenigen mit wesentlich höherem Ca-Gehalt schwammige MM.; sie besafsen sämtlich eine graue Farbe, zeigten eine kristallinische Bruchfläche und liefsen sich leicht pulverisieren. Beim Erhitzen an der Luft oxydieren sich die Legierungen rasch unter B. von CaO, beim Erhitzen im Vakuum auf 900° reichern sich die calciumreichen Legierungen rasch an Ag an, jedoch verflüchtigt sich auch das Ag, wenn zu hoch oder zu lange erhitzt wird. W. zers. sämtliche Legierungen bereits

in der Kälte, sd. 95%ig. A. greift die Legierung mit 45% Ca langsam an. — Durch Erhitzen von 100 g Kupferchlorür und 40 g Ca erhielt Vf. eine homogene, sehr brüchige, orangegelbe *Kupfer-Calcium-Legierung* mit 18% Ca und ca. 1% Si. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 89—91. [8/1.*].) DÜSTERBEHN.

Johannes Friedel, *Experimentelle Untersuchungen über lamellare Doppelbrechung.* Aus der rein physikalischen Arbeit sei auf Bestst. der Brechungskoeffizienten von AgJ und CuJ an Spiegeln von ca. 30 $\mu\mu$ Dicke hingewiesen. (Ann. der Physik [4] **18**. 1031—48. 28/12. [17/11.] 1905. Leipzig. Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Em. Vigouroux, *Über das Cuprosilicid.* Behandelt man ein Kupfersilicid von weniger als 5% Gesamtsilicium mit überschüssigem Si, so erhält man eine Schmelze, welche ca. 10% gebundenes Si enthält, das Maximum, welches unter diesen Bedingungen mit dem Cu in Verb. bleiben kann. Unter Verwendung von chemisch reinem Si und elektrolytisch gewonnenem Cu hat Vf. eine Anzahl eisenfreier Silicide dargestellt, die mehr oder weniger freies Si enthielten. Nach Entfernung des letzteren zeigten die Rückstände, welche stets im Mittel 10% gebundenes Si enthielten, in der Regel nur ein muscheliges Aussehen. Ein Silicid von mehr charakteristischer, kristallinischer Form bildete sich, als ein Gemisch von 10 Teilen Si und 90 Teilen Cu verwendet wurde.

Setzt man diesem Silicid 7—8 Teile freies Si zu und schm. das Gemisch in einem mit SiO_2 ausgefütterten Porzellanschiffchen im H-Strom in einem Porzellanrohr, so erhält man eine weißliche M., welche nach Entfernung des freien Si durch h. 5%ig. Natronlauge, Waschen mit W., A. und Ä. und Trocknen im H-Strom der Zus. Cu_4Si entspricht.

Dieses Cuprosilicid besitzt Metallglanz, ist hart, brüchig, läßt sich leicht zerstoßen und zeigt eine silberweiße Farbe, die jedoch rasch in Hellgelb bis Ziegelrot übergeht; D^0. 7,48, nach wiederholtem Schmelzen im H-Strom 7,58. Chlor reagiert auf das Cu_4Si leicht vor Rotglut; k. verd. HCl und H_2SO_4, sowie verd. und konz. HF wirken kaum, konz. h. HCl und H_2SO_4 leichter ein. Verd., selbst 1%ig. HNO_3, desgleichen konz. HNO_3 greifen den Körper leicht an, Königswasser ruft die B. eines SiO_2-Überzuges hervor, der vor weiterer Einw. schützt. Ein Gemisch von HF und HNO_3 löst das Cu_4Si völlig. Alkalilaugen reagieren selbst in der Hitze nur langsam. (C. r. d. l'Acad. der sciences **142**. 87—89. [8/1.*].) DÜSTERBEHN.

Gustav Kroupa, *Elektrolytische Darstellung von Kupfervitriol.* Nach **Luckow** stellt man *Cuprooxyd* (Kupferoxydul) und *Cuprioxyd* (Kupferoxyd) dar, indem man die Lsg. eines Alkalisalzes, z. B. des Natriumsulfats — nach dem Vf. auch des Natriumchlorids — zwischen Cu-Elektroden elektrolysiert. Hierbei wird die Anode unter B. von *Kupfersulfat* gel., an der unverändert bleibenden Kathode findet H-Entw. statt, aber auch B. von NaOH, welches das $CuSO_4$ zu blauem Kupferhydroxyd niederschlägt unter Regenerierung des Na_2SO_4. Die notwendige Spannung beträgt 1,5—2 Volt,

$$2H_2O + Na_2 = 2NaOH + H_2,$$
$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4,$$

die Stromdichte 1 Amp. pro qdm; anfänglich gehen auch die theoretischen Mengen (1,186 g pro Ampèrestunde) Kupfers in Lsg.; bald aber steigt die Spannung bis auf 3 Volt, an der Anode entwickelt sich O, und der blaue, im Elektrolyten suspendierte Nd. wird braun bis schwarz, der Elektrolyt selbst reagiert alkal. Diese sekundären, störenden Rkk. lassen sich vermeiden, wenn man den Elektrolyten beständig schwach sauer u. in kontinuierlicher Zirkulation erhält. Zu diesem Zweck

leitet **Em. Campagne** von unten Kohlensäure in den Elektrolyten u. stellt so bei regelmäßigem Gang der Elektrolyse und bei quantitativer Stromausbeute *Kupferhydrocarbonat* (*Cuprihydroxydcarbonat*), $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ dar. Das ausgeschiedene Oxyd oder Carbonat wird der reduzierenden Wrkg. des Kathodenwasserstoffs durch Umhüllung der Kathode mit einem Gewebe aus Baumwolle oder dünnem Filz entzogen. — Aus den beiden Ndd., CuO, resp. $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$, lassen sich leicht andere Cu-Salze darstellen, besonders Kupfervitriol; sie bilden grüne, sehr feine Pulver, die leicht u. vollständig in verd. SS. und in NH_3 l. sind; ein Kupferhydroxydcarbonat hatte die Zus.: Cu 54,97 %, Kohlensäure 19,50 %, unl. Rückstand 0,30 %, Feuchtigkeit und Sauerstoff 25,23 %.

Im 2. Teil beschreibt Vf. die Übertragung dieser Methoden in den Großbetrieb, worüber auf das Original verwiesen sei. Die Einrichtung der Anlage unterscheidet sich nicht wesentlich von jener für die elektrische Kupferraffination. Um das „Kriechen" der Salze abzuschwächen, werden die trocknen Holzwände der Bäder mit Goudron oder Paraffin angestrichen. Der Badinhalt wird zuerst geklärt, dekantiert, dann filtriert, als Kupfermaterial kommt Altkupfer oder Zementkupfer in Frage. — Das Kupferhydroxydcarbonat kann auch zur Regenerierung des Elektrolyten der Kupferraffination angewendet werden. Zwecks Überführung in Kupfervitriol wird es in einem mit Bleiblech gefütterten Kasten in H_2SO_4 von 26° Bé zu einer gesättigten Lauge gel. und kristallisieren lassen. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **53**. 611—13. 25/11. 627—31. 2/12. 1905.) BLOCH.

A. Guntz und **Henri Bassett jr.**, *Über die Sublimation des Platins unterhalb seines Schmelzpunktes.* Die Kalk-, bezw. Magnesiaaluminatausfütterung der elektrischen Öfen zeigte in der Nähe des Platindrahtes stets eine Ablagerung von Platinkristallen, deren Gewicht in 3 Fällen 0,36, 0,37 und 0,5 g betrug. Diese Kristalle bestanden in der Mehrzahl aus gut ausgebildeten mkr. Oktaedern, in einigen Fällen aus einer Verb. von Würfel und Oktaeder, bezw. Tetraeder. Die Abscheidung der Platinkristalle erfolgt übrigens sehr langsam; in Öfen, welche über 600 Stunden auf 1000—1300° erhitzt worden waren, betrug der Verlust etwa 5 % des angewandten Platindrahtes, d. i. pro Stunde ca. $^1/_{10000}$ bei einem Durchmesser des Platindrahtes von 0,3 mm. — Bei seinem F., vor allem aber oberhalb dieser Temperatur ist das Pt sehr flüchtig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1306—8. 20/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

L. Quennessen, *Über ein Kaliumiridochloronitrit.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1308—10. 20/12. 1905. — C. **1905**. II. 746.) DÜSTERBEHN.

John Edward Purvis, *Der Einfluß sehr starker elektromagnetischer Felder auf die Funkenspektren von Ruthenium, Rhodium und Palladium.* Der Funken sprang zwischen Elektroden des betreffenden Metalls über, welche sich zwischen den Polen eines Magneten befanden. Die Feldstärke betrug 40000 Einheiten bei einer Stromstärke von 21 Amp. Die Natur der Schwingungen wurde durch ein Kalkspatprisma analysiert. Die meisten Linien werden in ein Triplet gespalten. In der Richtung der Schwingungen der einzelnen Tripletsbestandteile ist eine rhythmische Veränderung bemerkbar. Einige Linien werden zu Quadruplets und einige werden verdoppelt; nur sehr wenige werden durch das magnetische Feld nicht verändert. Die Stärke der einzelnen Linien eines Triplets ist nicht die gleiche, meist ist die mittelste die stärkste. Schwache Spektrallinien werden im allgemeinen weiter getrennt als starke. Die Abnahme der Weite jedes Triplets nimmt nicht regelmäßig nach dem brechbaren Teile des Spektrums hin ab. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 241—42. 10/11. 1905.) SACKUR.

Organische Chemie.

Walter Löb, *Physikalisch-chemische Seiten der organischen Elektrochemie.* Jeder chemische Vorgang hat seine rein chemische, d. h. präparative, analytische oder synthetische Seite und seine physikalisch-chemische. Die letztere besteht in den Beziehungen der physikalischen Energien zur chemischen Energie. Die organische Elektrochemie gibt nicht nur dem Organiker neue Methoden zur präparativen Darst. von Verbb. an die Hand, sondern erweckt das Interesse des Physikochemikers durch die Möglichkeit, die Bedeutung des Potentials, des Elektrodenmaterials, der Überspannung etc. für chemische Rkk. zu studieren. Auch die Mol.-Gew.-Bestst. und die reaktionskinetischen Unterss. sind von gröfster Bedeutung für die organische Chemie, und ihre Anwendung auf organische Probleme hat umgekehrt die Erforschung ihrer Gesetzmäfsigkeiten gefördert. Es findet also eine gegenseitige Befruchtung beider Zweige der Chemie statt. (Z. f. Elektroch. **12**. 2—5. 5/1. 1906. [14/12. 1905.] Bonn.) SACKUR.

Walter Noel Hartley, *Beobachtungen über chemische Struktur und physikalische Eigenschaften im Zusammenhang mit der Theorie der Farbe.* (J. Chem. Soc. London **87**. 1822—31. Dezember. 1905. Dublin. Royal College of Science. — C. **1905**. II. 111.) POSNER.

N. Schoorl und **L. M. Van den Berg**, *Die Zersetzung von Bromoform unter dem Einfluſs von Licht und Luft.* Beim Durchleiten eines Luftstromes durch kochendes Bromoform unter dem Einfluſs des Sonnenlichtes wurde aufser Br_2 und HBr auch Tetrabromkohlenstoff erhalten, der seine B. wahrscheinlich einer sekundären Rk. $Br_2 + CHBr_3 \longrightarrow CBr_4 + HBr$ verdankt. Die primären Rkk. haben Vff. wie für $CHCl_3$ u. CHJ_3 (Pharmaceutisch Weekblad **42**. 877. 897; C. **1905**. II. 1623. 1718) untersucht, ohne aber diesmal zu völliger Klarheit über ihren Verlauf kommen zu können. Es entstehen als Oxydationsprodd. H_2O, CO, CO_2, HBr und Br, bei Ggw. von wenig Sauerstoff mehr die niederen Oxydationsstufen CO u. HBr, bei Ggw. von viel Sauerstoff mehr die höheren CO_2 und Br. Unter der Einw. von O verlaufen die Rkk. $CHBr_3 + O \longrightarrow COBr_2 + HBr$, $COBr_2 \longrightarrow CO + 2Br$, $CO + O \longrightarrow CO_2$, $2HBr + O \longrightarrow H_2O + 2Br$, unter der Einw. des Lichtes wahrscheinlich die Rkk. $CHBr_3 \longrightarrow CBr_2 + HBr$, $CBr_2 + H_2O \longrightarrow CO + 2HBr$, unter der Einw. des Lichtes bei gleichzeitiger Ggw. von Sauerstoff $CO + O \longrightarrow CO_2$, $2HBr + O \longrightarrow H_2O + Br$, $Br + CHBr_3 \longrightarrow CBr_4 + HBr$. Die extremen Endrkk., die sich in zugeschmolzenen Röhren mit wenig oder viel Sauerstoff unter dem Einfluſs des Lichtes abspielen, scheinen mit folgenden Gleichungen wiedergegeben werden zu können:

$$CHBr_3 + O \longrightarrow CO + Br_2 + HBr \text{ und}$$
$$2CHBr_3 + 5O \longrightarrow 2CO_2 + H_2O + 6Br.$$

Wurde Bromoform in nahezu luftleeren Röhren dem Sonnenlicht ausgesetzt, so entstanden als Hauptprodd. CO und HBr im Verhältnis 13,7 $^1/_{10}$-äqu. : 47 $^1/_{10}$-äqu., was sich erklären läfst mit einer Zers. des $CHBr_3$ in CBr_2 u. HBr, u. nachheriger Weiterzers. des hypothetischen CBr_2 unter der Einw. des W. der Waschflaschen in CO u. 2HBr. Zur Erklärung des aufserdem noch entstehenden Broms (12 $^1/_{10}$-äqu.) wird man eine spontane Abspaltung von Brom unter B. eines bis jetzt noch nicht nachgewiesenen Körpers, vielleicht $CHBr_3$—$CHBr_3$, annehmen müssen, worauf auch die Abnahme der D^{19}. des Röhreninhalts von 2,882 auf 2,872 weisen könnte. CBr_4

wurde hier nicht gefunden. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 2—8. 6/1. 1906. [Juli 1905.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

N. Schoorl und **L. M. Van den Berg**, *Vergleichende Übersicht der Zersetzung unter Lichteinfluſs von Chloroform, Bromoform und Jodoform.* Zu den schon bekannten Resultaten (s. vorst. Referat und frühere Arbeiten der Vff.) ist neu das Ergebnis einer Unters. gekommen, in der man Luft und Sonnenlicht getrennt voneinander auf $CHCl_3$, $CHBr_3$, CHJ_3 wirken liefs. Von Licht allein wurde $CHCl_3$ gar nicht zers., CHJ_3 wurde wohl infolge Ggw. von Spuren Luft noch teilweise zers., $CHBr_3$ erfährt eine spontane Zers. wahrscheinlich in CBr_2 und HBr. Luft allein unter Abschluſs jeglichen Sonnenlichtes wirkte bei Temperaturerhöhung so, daſs CHJ_3 schon nach $^1/_4$ Stde. etwas violett wird und nach 1 Stde. deutlich Jod abscheidet; $CHBr_3$ wurde erst nach 1 Stde. schwach gelb, gab saure Rk. und mit $AgNO_3$ einen Nd., $CHCl_3$ reagierte selbst nach 4 Stunden noch nicht mit $AgNO_3$. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 8—10. 6/1. 1906. [Juli 1905.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

W. P. Jorissen und **W. E. Ringer**, *Die Zersetzung von in Chloroform aufgelöstem Jodoform durch diffuses Tageslicht und durch Radiumstrahlen.* a) Unter der Einw. von zerstreutem Sonnenlicht wird Jodoform in Chlf.-Lsg. bei Ggw. von Sauerstoff scheinbar vollständig zers. Der geringe Rest, der im Verf. unzers. geblieben ist, erklärt sich wohl aus dem gegen Ende sehr langsam werdenden Verlauf der Rk. Die Ggw. von Sauerstoff scheint wichtig; denn in CS_2-Lsg. unter W. erfolgt die Rk. erst nach einiger Zeit und nur sehr langsam. Eine durch fl. Luft zum Erstarren gebrachte Auflsg. von Jodoform in Chlf. scheint, solange sie fest bleibt, durch helles Tageslicht nicht gefärbt zu werden. — Unter der Einw. von 5 mg Radiumbromid auf 50 ccm einer Lsg. von 1 g Jodoform in 100 g Chlf. wurden bei 25° 75,2% des Jods in Freiheit gesetzt, während ohne Radium unter sonst gleichen Bedingungen nur 18,8% frei wurden. Bemerkenswert ist, daſs die Farbe der Jodlsg. aus dem Radiumvers. nicht so dunkel war, als man nach der Farbe der bei dem Tageslichtvers. erhaltenen Jodlsg. hätte erwarten können. Auch war die Farbe viel mehr rot. (Chemisch Weekblad **2**. 799—802. 16/12. [Dez.] 1905. HELDER.) LEIMBACH.

P. Poni, *Über die Bromderivate des 2,2-Dimethylpropans.* Vf. bromierte die Fraktion 0—10° des Petroleums von Colibasi durch längeres Stehenlassen mit Br und H_2O im zerstreuten Tageslicht und trennte die entstandenen Produkte durch frakt. Dest. — *1-Brom-2,2-dimethylpropan:* farblose, ätherisch riechende Fl., Kp_{749}. 89—91°; D^0_0. 1,294, $D^{20,4}_0$. 1,2604. Brechungsexponent $[n]_D^{20,4}$ = 1,436 89, Mol.-Refr. $_{(D)}$ = 31,37. — *2-Brom-2-methylbutan:* gelbliche, ätherisch riechende Fl., Kp_{754}. 108 bis 109° unter Zers.; D^0_0. 1,2439, $D^{19,9}_0$. 1,2159; $[n]_D$ = 1,442 07, Mol.-Refr. 32,86. — *1,1-Dibrom-2,2-dimethylpropan* = $CHBr_2 \cdot C(CH_3)_3$, farblose, stark ätherisch riechende Fl., Kp_{43}. 64—65°; zers. sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. D^0_0. 1,7883, $D^{19,9}_0$. 1,7614; $[n]_D$ = 1,508 48, Mol.-Ref. 39,03. — *1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan*, $(CHBr)_2C(CH_3)_2$, farblose, stark ätherisch riechende Fl., Kp_{49}. 82—83°; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. D^0_0. 1,7052, $D^{20,5}_0$. 1,6766; $[n]_D$ = 1,509 03, Mol.-Refr. 40,96. (Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy **3**. 212—16. September 1905. Jassy. Univ.) BLOCH.

Giuseppe Oddo u. **Efisio Mameli**, *Über den Trichloräthyläther-1,2,2.* Bei der Forts. ihrer Unterss. (vgl. Gaz. chim. ital. **33**. II. 373; C. **1904**. I. 920) fanden Vff. 1. Die Einw. von KOH verläuft entgegen GODEFROY, wie die von W. (l. c.) Dieselben Prodd. wurden auch mit wss. Lsgg. von Äthylamin und Natriumdisulfit er-

halten. — 2. Die Einw. von trocknem NH_3 auf den Ä. ergab unter verschiedenen Bedingungen als Hauptprod. in wechselnden Mengen *Dichloracetal* neben Gemengen von Fll., Kpp. über und unter 181—184°, und komplexen harzartigen N-haltigen Substanzen. Eine analysierte Probe dieser letzteren enthielt in % C 38,27, H 5,76, N 11,4 u. Cl 26,66. — 3. Einw. von Mg. In der Wärme wurden neben unverändertem Ä. geringe Mengen einer Verb., Kp. über u. unter 170—175°, erhalten. Auch bei Ggw. von Lösungsmitteln blieb das Mg zum gröfsten Teil unverändert; es fand sich nur etwas Fl., Kp. 180—185°, vor, und bei Anwendung von Bzl. liefs sich *Dichloracetal* nachweisen. — 4. Einw. von Zn. Zn wirkt leichter als Mg auf den Äther ein, wobei Dämpfe von HCl, Dichloraldehyd etc. unter Abscheidung einer harzartigen voluminösen M. auftreten. Bei Ggw. von wasserfreiem Ä. tritt beim Kochen am Rückflufskühler eine lebhafte Rk. ein, jedoch entstand nicht die erwartete, der GRIGNARDschen analoge Organozinkverbindung. Denn mit Pyridin (vergl. B. ODDO, Atti. R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 100; Gaz. chim. ital. **34**. II. 420; C. **1904**. II. 995; **1905**. I. 541) wurde ein *Körper* erhalten, der in seiner Zus. eher einem molekularen Additionsprod. von Pyridin und $ZnCl_2$ als der vermuteten Organozinkverb. entsprach. Mit W. ergab das Reaktionsprod. zwischen Zn und Ä. *Dichloracetal* neben kleinen Mengen von *Dichloraldehydhydrat*, von dem Additionsprod. von Dichloraldehyd mit Alkoholat, Kp. 110—111°, u. dem Prod., Kp. über 184°. — Bei Verss., den Trichloräther mit Zn oder Mg zu reduzieren, erhielten Vff. aufser verschiedenen Zersetzungsprodd., vornehmlich Dichloraldehyd, meist eine *Fraktion*, Kp_{10}. 80—90°. — 5. *Dichlormonothioacetal*, $CHCl_2CH(SC_2H_5)OC_2H_5$. B. Bei etwa 11-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Trichloräthyläther u. Merkaptan am Rückflufskühler im Wasserbade. Gelbrote Flüssigkeit, Kp_{20-30}. 110—125°. — 6. *Äthylphenyldichloracetal*, $CHCl_2CH(OC_6H_4)OC_2H_5$. B. bei etwa 2-stdg. Erhitzen von Trichloräther in wasserfreiem Bzl. mit wasserfreiem Natriumphenat, das nach DE FORCRAND (Ann. Chim. Phys. **30**. 60) bereitet wurde. Rotbraune Fl., Kp_{40}. 165—170°, unl. in W., l. in A., sich leicht, auch im Dunkeln und im Einschmelzrohr, zers., entfärbt $KMnO_4$, reagiert heftig mit HNO_3 u. bildet mit Br ein weifses, festes Prod. — 7. Einw. von Pyridin. In absol. äth. Lsg. liefert der Ä. (1 Mol.) mit Pyridin (1 Mol.) allmählich ein rotes Öl, das mit $PtCl_4$ in wss. Lösung einen pulverförmigen Nd., aus sehr verd. HCl feine gelbe Nadeln, $(CHCl_2CHClOC_2H_5 + C_5H_5N)_2PtCl_4$, F. 208—209° unter Zers., und mit $AuCl_3$ einen ähnlichen Nd., $(CHCl_2CHClOC_2H_5 + C_5H_5N)AuCl_3$, F. 92—93°, liefert. — Mit Chinolin liefs sich kein Additionsprod. gewinnen, dagegen scheint der *Dichloräthyläther* von LIEBEN, $CH_2ClCHClOC_2H_5$ ebenfalls mit Pyridin zu reagieren, wobei ein gelbes Pt-Salz der Formel, $(CH_2ClCHClOC_2H_5 + C_5H_5N)_2PtCl_4$, F. 195—200°, erhalten wurde. — Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 587—95. 3/12. 1905.) ROTH-Breslau.

R. Dionneau, *Unsymmetrische Derivate des Hexandiols-1,6; Diäthyläther und Dijodid des Heptandiols-1,7.* (Vgl. HAMONET, S. 332.) Läfst man auf die Äther des Hexandiols-1,6 2 Mol. HBr in der Kälte einwirken, so erhält man neben dem gesuchten Monobromid:

$$RO(CH_2)_6OR + 2HBr = RO(CH_2)_6Br + RBr + H_2O$$

das Dibromid und Körper mit Alkoholcharakter, unter ihnen das Hexamethylenglykol, deren B. eine zweite Rk.:

$$RO(CH_2)_6OR + HBr = RO(CH_2)_6OH + RBr$$

voraussetzt. Bei Verwendung des Dimethyläthers ist die letztere Rk. die Hauptrk.; die erstere Rk. scheint um so mehr in den Vordergrund zu treten, je schwerer das

Radikal R ist. — Das bei der Einw. von HBr auf den Diäthyläther des Hexandiols-1,6 entstehende *Äthoxybromhexan-1,6*, Kp_{25}. der Hauptfraktion 121—123°, war nicht völlig rein zu erhalten, dagegen gelang dies bei dem durch Umsetzung des Bromids mit alkoh. NaJ-Lsg. erhaltenen *Äthoxyjodhexan-1,6*, $C_2H_5O(CH_2)_6J$, schwach gefärbte Fl., Kp_{25}. 138—139°, D^{11}_4. 1,379. — *Diäthoxyheptan-1,7*, $C_2H_5O(CH_2)_7OC_2H_5$, aus der Mg-Verb. des Äthoxyjodhexans-1,6 u. Jodmethyläthyläther, $JCH_2OC_2H_5$, farblose, fruchtartig riechende Fl., Kp. 225°, Kp_{25}. 129°, D^{11}_4. 0,853. — *Dijodheptan-1,7*, $J(CH_2)_7J$, durch Sättigen der vorhergehenden Verb. mit HJ und Erhitzen der Fl. im Rohr auf 100°, schwach gefärbte Fl., Kp_{10}. 178°, erstarrt in einer Kältemischung kristallinisch, F. gegen 0°, D^0_0. 1,943. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 91—92. [8/1.*].) DÜSTERBEHN.

P. Carré, *Über die molekulare Leitfähigkeit der Phosphorsäureester*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1314—16. 20/12. 1905. — C. **1906**. I. 20.) DÜSTERBEHN.

R. Abegg, *Zur Theorie der Grignardschen Reaktionen*. Vf. zeigt die Anwendbarkeit seiner Theorie der polaren Valenzen auf die GRIGNARDsche Rkk. (Z. f. anorg. Ch. **39**. 369; C. **1904**. II. 2). Die Alkylgruppen besitzen, wie schon früher ausgeführt wurde, amphoteren Charakter. Nach der Hydrolyse ist von den Komponenten der GRIGNARDschen Verb. R·Mg·Hlg (R = Alkyl[1], Hlg = Halogen) R negativ und [MgHlg] positiv. Die Tendenz des Alkyls, aus seiner negativen Stellung durch Übertritt in eine Bindung weniger ausgeprägter Polarität herauszutreten, und des positiven Komplexes, ein stärker elektroaffines Ion als das Alkyl zu finden, ist die treibende Kraft der GRIGNARDschen Rkk.

1. W. reagiert als $H^+ \cdot OH^-$ mit R^-MgCl^+ unter B. von R^-H^+ und $[MgHlg]^+ OH^-$.

2. Alkohole $R^+O^{--}H^+$ können nach R^+OH^- (basisch) oder RO^-H^+ (sauer) reagieren.

3. In den Aminen verhält sich anscheinend H positiver als die Alkyle, denn diese gehen mit N an $[MgHlg]^+$.

4. Alkylhaloide, -sulfate kann man fast als ionisiert in R^+ u. Anion betrachten.

5. Rkk., in denen Carbonylsauerstoff Angriffspunkt des positiven Radikals $[MgHlg]^+$ ist.

6. Substitution der stärkeren Halogene durch das schwächste J, z. B.:

$$RMgBr + J_2 = RJ + MgBrJ \text{ (nicht } RBr + MgJ_2\text{)}.$$

7. wird die Rk. mit Säureestern, 8. die Einlagerung von CO_2, COS und SO_2, 9. die Rk. mit organischen Hlg-Verbb. besprochen. Im letzten Falle tritt das negative Hlg an Mg unter Eintritt des Alkyls der GRIGNARDschen Verb. in die organische Molekel.

Vergleiche gestatten, ein Urteil über die Abstufungen der Polarität (Elektroaffinität) der verschiedenen organischen Radikale zu gewinnen. Nach

$$2[R \cdot NH]^- \cdot [MgJ]^+ + [R \cdot CO]^+[OR]^- = [MgJ]^+[OR]^-$$

ist augenscheinlich [OR] stärker negativ als R·NH.

Analoge Schlüsse ergaben die Umsetzungen der Organomagnesiumverbb. mit Haloiden anderer Metalle. Diese Betrachtungsweise legt die Möglichkeit nahe, den Ablauf organischer Rkk. nach elektrochemischen Grundsätzen zu umschreiben. Auch in anderen doppelten Umsetzungen gewährt die Anschauung einen Anhalt für die elektrochemischen Funktionen der Spaltstücke einer Molekel, die bei der Rk. (Hydrolyse, Alkoholyse) getrennt wird. Das Verhalten der organischen Verbb. erinnert deutlich an die Umsetzungen der in meßbarem Betrage ionisierten Verbb.

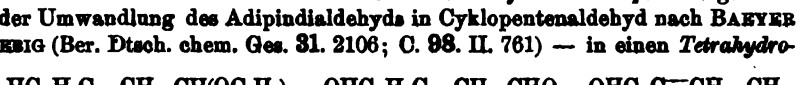
der anorganischen Chemie, so daſs man an die Wesensgleichheit, wenn auch unter Anerkennung gradueller Unterschiede, denken muſs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4112—16. 29/12. [24/11.] 1905. Breslau.) MEUSSER.

Seyewetz u. **Bardin**, *Einwirkung von Natriumsulfit auf Äthanal.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1312—14. 20/12. 1905. — C. **1905**. II. 753.) DÜSTERBEHN.

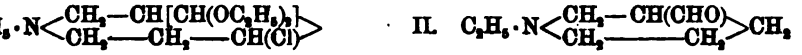
A. Wohl, *Über Aminoacetale und Aminoaldehyde.* (II. Mitteilung; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1914; C. **1901**. II. 270.) Ausgangspunkt der Verss. war das *β-Chlorpropionacetal*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, das mittels NaCN in *β-Cyanpropionacetal* und dann durch Reduktion in *γ-Aminobutyracetal*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, verwandelt wurde. Die hydrolytische Spaltung des letzteren führt zu den sehr veränderlichen Salzen des freien *γ-Aminobutyraldehyds*. Ersetzt man jedoch in dem Aminoacetal ein H-Atom des NH_2-Restes durch eine reaktivierende Gruppe, z. B. $C_6H_5 \cdot SO_2$, so wird die Beweglichkeit des anderen H-Atoms so weit erhöht, daſs die Spaltung mit SS. nunmehr zum *N-Benzolsulfonyl-α-äthoxypyrrolidin* führt:

Bei der Reduktion mit Amylalkohol + Na (vgl. MARCKWALD, ELLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 99) ging das so entstandene Sulfonamid in *Pyrrolidin* über.

Die Umsetzung des *β*-Chlorpropionacetals mit NH_3 liefert, neben dem früher beschriebenen *β-Aminopropionacetal*, auch erhebliche Mengen der sekundären Base $NH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$, des *β-Iminodipropionacetals;* bei der Spaltung mit HCl verliert der sich aus letzterer zunächst bildende Dialdehyd 1 Mol. H_2O und geht — analog der Umwandlung des Adipindialdehyds in Cyklopentenaldehyd nach BAEYER u. v. LIEBIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2106; C. **98**. II. 761) — in einen *Tetrahydro-*



pyridin-β-aldehyd über: der sich als Chlorhydrat seines p-Nitrophenylhydrazons charakterisieren lieſs. — Wesentlich beständiger als diese Körper sind die entspr. *N*-Äthylderivate; so konnte der *N-Äthyltetrahydropyridin-β-aldehyd* unter anderem in das Chlorhydrat seines Oxims umgewandelt werden, das durch die B. einer beständigen Acetylverb. als *β*-Oxim erkannt wurde und mit Thionylchlorid das *Nitril der N-Äthyltetrahydropyridin-β-carbonsäure* gab, die bei direkter Oxydation des Aldehyds nicht erhältlich war. — Verss. mit den analogen Methylderivaten sind noch im Gange; diese Verbb. verdienen wegen ihren Beziehungen zu den Arecaalkaloiden besonderes Interesse. — Ähnlich den ungesättigten aliphatischen Aldehyden nimmt der *N*-Äthyltetrahydropyridin-*β*-aldehyd bei der Acetalisierung mit HCl + A. gleichzeitig 1 Mol. HCl auf, so daſs hierbei das *N-Äthyl-γ-chlorpiperidin-β-aldehydacetal* (I.) entsteht. Bei der Reduktion mit Na + A. geht dieses dann in den *N-Äthylpiperidin-*



β-aldehyd (II.) über, der äuſserst zersetzl. ist, aber doch, ebenso wie der Tetrahydroaldehyd, unter bestimmten Bedingungen in freier Form zu erhalten war. — Der bei dieser Gelegenheit ebenfalls in freiem Zustande gewonnene *β-Äthylaminopropion-*

aldehyd, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, erwies sich als trimolekular, so daſs die Aufgabe der Darst. freier aliphatischer Aminoaldehyde in monomolekularer Form noch nicht gelöst ist. — Die nachstehend referierten 3 Abhandlungen enthalten das zu den mitgeteilten Tatsachen gehörige experimentelle Material. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4154—57. 29/12. [14/12.] 1905. Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

STELZNER.

A. Wohl, K. Schäfer u. A. Thiele, *Über γ-Aminobutyraldehyd und das Pyrrolidin.* Die Darstellung des *γ-Aminobutyraldehyddiäthylacetals*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, führt man besser als nach der früheren Vorschrift (WOHL, SCHÄFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1923; C. **1901**. II. 291) wie folgt aus: Zu einer Lsg. von 200 g *β-Chlorpropionacetal* in 1000 ccm absol. A. + 56 g Na läſst man unter Eiskühlung langsam 70 g wasserfreie Blausäure tropfen, die mit dem doppelten Vol. absol. A. verd. ist, und erhitzt dann in einer kupfernen Schüttelbombe (WOHL, EMMERICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2762; C. **1900**. II. 947) 2 Tage auf 118 bis 122°. Das Filtrat vom NaCl + NaCN, welches das *β-Cyanpropionacetal* enthält, wird sofort mit h. A. + Na reduziert; dann wird die in der Kälte erstarrte M. mit W. gel., der A. abdestilliert, die Base mit Pottasche abgeschieden und im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 50—60% der Chlorverb. — Zur Spaltung läſst man das Acetal (D^{17}_4 0,9328) 36 Stdn. mit wss. Oxalsäure stehen und dampft hierauf in der Luftleere ein. — Der so als Oxalat gewonnene *γ-Aminobutyraldehyd* wurde in Form des ebenfalls leicht zersetzl., in W. ll., in A. wl., in Ä. unl. Pt-Salzes $(C_4H_9ON \cdot HCl)_2PtCl_4$ analysiert. — Besser haltbar ist die Formylverb., zu deren Gewinnung 5 g Aminoacetal 18 Stdn. mit Ameisensäureester in der Kälte digeriert u. das sofort in quantitativer Menge erhaltene *γ-Formylaminobutyraldehyddiäthylacetal*, $CHO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (ll. Öl; Kp_{14}. 170°) wiederum mit Oxalsäure verseift wurde. — Das Pt-Salz, $(C_5H_9O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, des *γ-Formylaminobutyraldehyds*, $CHO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$, schm. bei 176° unter Zers. — Schüttelt man das Aminobutyracetal in alkoh.-wss. Lsg. mit Benzolsulfochlorid, so scheidet sich das *γ-N-Benzolsulfonylaminobutyracetal*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, als Öl ab, das bei 4—5-stünd. Stehen unter A.-Abspaltung zum *N-Benzolsulfonyl-α-äthoxypyrrolidin*, $C_2H_5O \cdot C_4H_7N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, erstarrt. Nadeln; F. 76—78°; unzers. destillierbar; l. in A., Chlf., Bzl., Ä., schwerer in Lg., unl. in W. — Ausbeute 40% der Theorie; sie wird beim Arbeiten in alkal. Fl. gröſser, doch ist das Prod. dann amorph. — Durch etwa 3-stünd. Kochen mit Na + Amylalkohol ging die Verb. in *Pyrrolidin* über; die Ausbeute an bei 87—88° sd., an der Luft rauchender u. stechend ammoniakalisch riechender Base betrug etwa 60% der Theorie. — Zur Charakterisierung des Prod. wurden folgende Salze dargestellt: Chlorhydrat. In A. l., an der Luft zerflieſsliche Kristalle. — Au-Salz. Gefiederte Kristalle; F. 205°. — Pt-Salz. Nädelchen aus verd. A.; zers. sich bei 188—195°. — Pikrat. Gelbliche, kurze Säulen aus A.; F. 111—112°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4157—61. 29/12. [14/12.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.; Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

A. Wohl, M. Herzberg u. M. S. Losanitsch, *Über hydrierte Pyridinaldehyde.* (I. Teil.) *β-Chlorpropionacetal* wurde mit 6 Tln. ca. 5-fach n. alkoh. Ammoniak in der Druckflasche 9 Stdn. auf 118—120° erhitzt; dann wurde vom NH_4Cl abfiltriert, der A. möglichst weit abgedampft, der Rückstand mit einigen ccm W. durchgeschüttelt u. das Ungel. mit Ä. verd., um die darin befindlichen Chlorhydrate besser in die wss. Schicht überzuführen. Letztere wurde mit etwas Alkali + wasserfreier Pottasche vermischt und das nunmehr durch Ä. Extrahierbare zur Hauptmenge gegeben. Bei der Dest. unter 17 mm Druck ergaben sich alsdann 3 Fraktionen, und zwar aus 200 g Chloracetal: 50 g vom Kp. 64—84° (vorwiegend Chloracetal und

primäre Base); 15 g vom Kp. 84—157° (primäre und sekundäre Base); 75 g vom Kp. 157—175° (sekundäre Base); der schwarze Rückstand enthielt vermutlich die tertiäre Base. Die bei 157—175° sd. Fraktion lieferte bei mehrmaliger Dest. reines *β-Iminodipropionaldehydtetraäthylacetal*, $NH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$; dickfl., basisch riechendes Öl; Kp_{18}. 157°; mischbar mit organischen Solvenzien, wl. in W.; D^{18}. 0,9466; die Salze kristallisieren meist gut. — Der Verlauf der Hydrolyse mit verd. SS. wurde nach der RIPPERschen Methode (Monatshefte f. Chemie **21**. 1075; C. **1901**. I. 477) verfolgt; hierbei zeigte sich ein Gleichgewicht zwischen Hydrolyse u. Reversion, sobald 88% der Theorie an freiem Aldehyd erreicht waren. — Durch Eindampfen im Vakuum bei 35° wurden dann dunkle Sirupe erhalten, aus denen der *β-Iminodipropionaldehyd* nicht rein zu gewinnen war. — Beim Eintragen des mit etwas W. verd. Acetals in stark gekühlte, rauchende HCl spaltete sich W. ab, u. es bildete sich ein kristallinisches Chlorhydrat, das aber bald wieder in Lsg. ging. Da der entstandene *N,α,α',β'-Tetrahydropyridin-β-aldehyd* nicht in feste Form zu bringen war, wurde er durch sein *p-Nitrophenylhydrasonchlorhydrat*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_5H_9N \cdot HCl$, charakterisiert, eine rotgelbe, sehr hygroskopische Kristallmasse, die bei 173,5° sintert u. bei 251° unter Zers. schm. — Mit wasserfreiem *Äthylamin* wurde das in Bzl. gel. β-Chlorpropionacetal durch 6—8-stünd. Erhitzen auf 135 bis 140° unter Druck umgesetzt. Das gesuchte *β-Äthyliminodipropionaldehydtetraacetal*, $C_2H_5 \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2]_2$, fand sich in der unter 15—16 mm Druck bei 150 bis 170° übergehenden Fraktion; die Ausbeute betrug etwa die Hälfte vom angewandten Chloracetal. Die tertiäre Base ist ein ziemlich dickes, allmählich gelb, schließlich rot werdendes Öl; $Kp_{0,05}$. 95°, Kp_{13}. 159°; wl. in W., ll. in organischen Solvenzien. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{33}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Oktaeder aus verd. A.; F. 92—93° (korr.) unter Zers. — Beim Spalten mit k., rauchender HCl erfolgt Kondensation zum Chlorhydrat des *N-Äthyl-N,α,α',β'-tetrahydropyridin-β-aldehyds*, das beim Eindampfen im Vakuum als Sirup hinterbleibt, der nach raschem Erhitzen bis zu beginnendem Sieden erstarrt. Ausbeute 70—80% der Theorie. Häufig centimeterlange Kristalle aus verd. A.; F. 208° (korr.); in W. unter starker Wärmeabsorption ll., in k. A. wl.; unl. in Ä., Aceton, Bzl.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und FEHLINGsche Fl.; gibt mit Phenol oder β-Naphtol + konz. H_2SO_4 rotbraune Färbungen. — Pt-Salz, gelbe Würfel aus wenig W.; F. 190° unter Zers. — *p-Nitrophenylhydrasonchlorhydrat*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_5H_7N(C_2H_5) \cdot HCl$. Rotgelbe, sehr hygroskopische Nadeln aus verd. A.; F. 263° unter Zers. — *β-Aldoximchlorhydrat*, $HO \cdot N : CH \cdot C_5H_7N(C_2H_5) \cdot HCl$. Lange Nadeln aus verd. A.; F. 248—249° (korr.); l. in W., wl. in A., unl. in Ä., Aceton. — Das freie Oxim, $C_8H_{14}ON_2$, kristallisiert aus Bzl. in Schuppen vom F. 134° (korr.); ll. in w. A., Ä., Bzl., schwerer in h. W., unl. in PAe. — Durch Kochen mit Acetanhydrid wird das Oximchlorhydrat nicht zum Nitril abgebaut, sondern — ein Beweis, daß ein β-Aldoxim vorliegt — in das *Acetylderivat*, $CH_3CO \cdot O \cdot N : CH \cdot C_5H_7N(C_2H_5)$, umgewandelt. Öl; $Kp_{0,01}$. 102—105°; mischbar mit W., A., Ä., nicht mit Bzl. und PAe. — Zur Gewinnung des *N-Äthyl-N,α,α',β'-tetrahydropyridin-β-carbonsäurenitrilchlorhydrats*, $CN \cdot C_5H_7N(C_2H_5), HCl$, wurde das salzsaure Oxim langsam in eisgekühltes Thionylchlorid eingetragen. Ausbeute 75—80%. Nadeln aus verd. A.; sublimiert langsam bei 110°, schm. bei 265 bis 266° (korr.); ll. in h. W., h. A.; unl. in Ä., Aceton. — Mit stark gekühlter alkoh. HCl liefert das Aldehydchlorhydrat nach ½-stünd. Stehen *N-Äthyl-γ-chlorpiperidin-β-aldehyddiäthylacetal*, $(C_2H_5O)_2HC \cdot C_5H_8ClN \cdot C_2H_5$, das man von beigemichtem Aldehyd durch $NaHSO_3$ befreit. Öl; $Kp_{0,05}$. 79—80°; l. in A., Ä., Bzl., PAe.; unl. in W. Ausbeute 40% der Theorie. — Ging bei der Reduktion mit sd. A. + Na in *N-Äthylpiperidin-β-aldehyddiäthylacetal*, $C_{12}H_{25}O_2N$, über, das durch Dest. über BaO rein erhalten wurde; in A., Ä., Aceton, Bzl., Chlf. l., in W. unl. Öl; $Kp_{0,04}$. 63—65°. Ausbeute 80% u. darüber. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4161

bis 4169. 29/12. [14/12.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.; Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

A. Wohl und **M. S. Losanitsch**, *Über freie Aminoaldehyde.* Löst man das im voranstehenden Ref. beschriebene Chlorhydrat in wenig W., fügt fein gepulvertes K_2CO_3 hinzu, äthert aus und fraktioniert in fast absolutem Vakuum, so erhält man den freien *N-Äthyl-N,α,α',β'-tetrahydropyridin-β-aldehyd*, $C_8H_{13}ON$, als aminartig und betäubend riechendes Öl, das sich bald gelb färbt und nach einigen Tagen in eine dunkle, feste M. umgewandelt ist; $Kp_{0,05}$. 52—54°; mischbar mit W. u. organischen Solvensien; reagiert alkalisch; reduziert Ag- und FEHLINGsche Lsg.; wird von KOH verharzt. — Durch Verseifung des ebenfalls im voranstehenden Ref. erwähnten Acetals mit rauchender HCl wurde das sirupöse Chlorhydrat des *N-Äthylpiperidin-β-aldehyds*, $CHO \cdot C_5H_2N \cdot CHO$, gewonnen, das mit K_2CO_3 den freien Aldehyd lieferte, und zwar als eigentümlich aminartig riechendes, leicht flüchtiges Öl vom Kp. ca. 0,2 40°, das in W., A. und Ä. l. ist, brennend schmeckt, Ag- und FEHLINGsche Lsg. reduziert und sich mit HCl zu einem ebenfalls nicht kristallisierenden Salz vereinigt. Die Ausbeute an freier Aldehydbase war nicht groſs; beim Stehen an der Luft, langsamer auch in zugeschm. Röhren, verharzt der Aldehyd, der aber immerhin wesentlich beständiger ist als das Tetrahydroderivat. *β-Äthylaminopropionaldehyddiäthylacetal*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. der tertiären Base (S. 447); stark alkal. reagierendes, aminartig riechendes Öl; Kp_{18}. 82,5—83,5°; all. in W. u. organischen Solvensien. — Chlorhydrat, $C_8H_{11}ON \cdot HCl$. Eisblumenartige Kristalle aus wenig W. + A.; F. 265 bis 265,5° (korr.); ll. in W.; fast unl. in A. — Liefert mit K_2CO_3 *trimolekularen β-Äthylaminopropionaldehyd*, $(C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO)_3$; gelblicher Sirup; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., nicht aber FEHLINGsche Fl.; färbt fuchsinschweflige S. und liefert mit HCl das Chlorhydrat zurück, das zu seiner Darst. diente; ll. in W., A., Ä., Bzl.; unl. in PAe., Chlf.; sehr beständig; wird beim Erhitzen im Vakuum auf 180° nicht wesentlich verändert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4170—72. 29/12. [14/12.] 1905. Danzig. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Felix Goldberger u. **Rudolf Tandler**, *Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das aus Äthylpropylketon dargestellte Pinakon.* Beim Erhitzen des Pinakons aus Äthylpropylketon (farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit) mit verdünnter H_2SO_4 entsteht ein Kohlenwasserstoff und ein Oxyd; der *Kohlenwasserstoff* $C_{12}H_{22}$ = $\begin{matrix} C_3H_7-C-CH(CH_3) \\ C_3H_7-C-CH(CH_3) \end{matrix}$ bildet eine farblose, ölige, kampferartig riechende Fl., Kp. 194—195°, Kp_{11}. 75—76°; ll. in A. und Ä; unl. in Wasser; addiert 2 Atom Br und oxydiert sich nicht mit Chromsäure; mit HNO_3 (D. 1,5) oder alkal. $KMnO_4$-Lsg. entsteht wahrscheinlich *Buttersäure* und eine weitere S. Das *Oxyd* $C_{12}H_{24}O$ ist eine schwach gelbliche, brenzlich riechende Fl., Kp. 225°, Kp_{11}. 105—106°; ll. in Ä., A., Chlf., unl. in W. Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Bisulfit, Na, Acetylchlorid, Zinkäthyl, W. (bei 180—200°), nascierendem H, Magnesiumhalogenalkyl; oxydiert sich nicht mit Chromsäure; mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. entsteht *Buttersäure* und eine *Säure* $C_7H_{14}O_2$. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1473—85. 28/11. [8/6.] 1905. Wien. Chem. Univ.-Lab. v. LIEBEN.) BLOCH.

Reginald Graham Durrant, *Grüne Kobaltverbindungen, dargestellt durch Einwirkung oxydierender Agensien.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 226.) Das kristallinische grüne *Kaliumkobaltioxalat*, $[K_3Co(C_2H_4)_3, 2H_2O]_2O$, entsteht, wenn eine bei 15° gesättigte Kaliumoxalatlsg. (100 ccm) in der Wärme mit überschüssigem, gepulvertem Kobaltoxalat gesättigt und nach der Filtration mit

neuer Kaliumoxalatlsg. (50 ccm) und H_2O_2 (50 ccm) vermischt und auf 65° erwärmt wird. Rhombische Kristalle. Löslichkeit in 1000 Tln. W. bei 12,5° 5,65 Tle., bei 17,5° 7,8 Tle., unl. in gesättigter Kaliumoxalatlsg. Wird von Mineralsäuren, nicht aber von Eg. zers. Löst sich in warmer, gesättigter Ammoniumoxalatlsg. Die Lsg. scheidet Kristalle der Ammoniumverb. aus. $CaCl_2$-Lsg. liefert keinen Nd. von Calciumoxalat, sondern grüne, mikroskopische Prismen eines Calciumkobaltioxalats (?). *Ammoniumkobaltioxalat*, $[(NH_4)_3Co(C_2O_4)_3, 2H_2O]_2O$. Grüne, rhombische Prismen. Entsteht in ähnlicher Weise. (J. Chem. Soc. London **87**. 1781—91. Dezember. 1905. Wilts. The College. Marlborough.) Posner.

C. Ulpiani und **G. A. Rodano**, *Elektrosynthesen in der Gruppe der Oximinoäther*. In Fortsetzung ihrer Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. I. 110; C. **1905**. I. 1140) haben Vff. durch Elektrolyse der Alkalisalze der *Oximinomalonsäureester*, der *α-Oximinopropionsäure* und der *α-Oximinobuttersäureester* die entsprechenden höheren Verbb. erhalten. Danach spalten sich Verbb. der Formel RRC : NOMe unter der Einw. des elektrischen Stromes in das Metall, das an den negativen Pol, u. in ein Anion $>C:NO-$, welches an den positven Pol wandert. Durch den Zusammentritt von zwei derartigen Anionen entstehen wahre Nitrosoverbb., die keinen Oximidwasserstoff mehr enthalten und die Liebermannsche Rk. geben.

Eine wss. 5%ig. Lsg. des nach Bouveault und Wahl (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 196; C. **1903**. II. 658) bereiteten sauren Na-Salzes des Oximinomalonsäureesters, $(CO_2C_2H_5)_2C:NOH + (CO_2C_2H_5)_2:CNONa$, wurde in einem einfachen Becher, in den 2 Platinelektroden tauchten, mit 0,2—0,25 Amp. elektrolysiert, wobei am negativen Pol eine energische H-Entwicklung auftrat. Die neue *Verbindung*, $(CO_2C_2H_5)_2C(ON)C(ON)(CO_2C_2H_5)_2$, bildet ein Öl, unlöslich in Alkalien; gibt mit Phenol und H_2SO_4 eine intensive Rotfärbung, die mit Alkali in Blau übergeht. — In analoger Weise wurde der *α-Oximinopropionsäureester* nach Lepercq (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **11**. 295), $CH_3C(:NOH)CO_2C_2H_5$ — bei dessen Darst. man nach den Vffn. zweckmäßig das Reaktionsprod., statt mit Ä. aufzunehmen, wiederholt in sd. W. l. — in W. suspendiert, nach Zusatz von etwa $^1/_{10}$ der zur B. des entsprechenden K-Salzes erforderlichen Menge K_2CO_3 durch Elektrolyse mit 0,2—0,25 Amp. in den *Körper*, $CH_3C(NO)(CO_2C_2H_5)C(NO)(CO_2C_2H_5)CH_3$, Öl, unl. in Alkali, übergeführt. Auch dieser Körper zeigt die Liebermannsche Rk. — Der nach Lepercq bereitete *α-Oximinobuttersäureester*, zu dessen Isolierung Vff. nach 14-tägigem Stehen das ursprüngliche Gemisch direkt verdampfen, gab ebenfalls bei der Elektrolyse, in W. unter Zusatz von etwa $^1/_{10}$ der erforderlichen Menge K_2CO_3 suspendiert, mit 0,2 bis 0,25 Amp. die *Verb.* $CH_3CH_2C(NO)(CO_2C_2H_5)C(NO)(CO_2C_2H_5)CH_2CH_3$, ein Öl, unl. in Alkali, das auch die Liebermannsche Rk. gibt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 601—7. 3/12.* 1905.) Roth-Breslau.

W. Oechsner de Coninck, *Beitrag zum Studium der Brenztraubensäure*. In einem Überschuß von H_2SO_4 gel. und mäßig erwärmt zers. sich Brenztraubensäure. Es entwickelt sich reichlich CO, gemischt mit wenig CO_2, die Fl. schwärzt sich u. verkohlt rasch. — Kons. HNO_3 greift die Brenztraubensäure bei schwacher Erwärmung unter Entw. nitroser Dämpfe und B. von Oxalsäure heftig an. Mit ihrem 5-fachen Volumen W. verd., wirkt HNO_3 auf die Brenztraubensäure unter B. von CO_2, N_2O_4 und einer sehr kleinen Menge Ameisensäure ein:

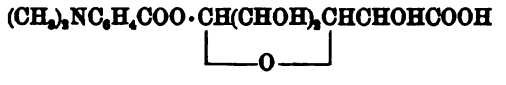
a) $CH_3 \cdot CO \cdot COOH + 5O = 3CO_2 + 2H_2O$,
b) $CH_3 \cdot CO \cdot COOH + 4O = 2CO_2 + H_2O + CH_2O_2$.

Bei gelindem Erwärmen reduziert Brenztraubensäure eine wss. Lsg. von Chrom-

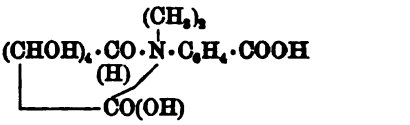
säure, verd. wss. Lsgg. von Goldchlorid und seleniger S. (D. 1,4), bei höherer Temperatur eine Lsg. von Merkuronitrat vollständig, Merkurichlorid aber zu Kalomel. Beim Kochen mit Hg- oder Ag-Oxyd erfolgt die Reduktion nach folgender Gleichung: $CH_3 \cdot CO \cdot COOH + HgO = CO_2 + Hg + CH_3 \cdot COOH$. Eine verd. wss. Lsg. von Uranisulfat wird beim Kochen mit der S. leicht reduziert, ebenso eine verd. oder mäfsig konz. Lsg. von Uraniumnitrat unter lebhafter Entw. von CO_2; mäfsig konz. K-Bichromatlsg. wird sehr rasch vollständig reduziert unter Entw. von CO_2 und B. einer kleinen Menge Essigsäure. (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 524 bis 525. 25/10. [4/11.*] 1905. Montpellier. Inst. de chimie.) LEIMBACH.

Hermann Hildebrandt, *Zur Frage der glucosidischen Struktur gepaarter Glucuronsäuren.* Das von M. JAFFÉ dargestellte *Glucuronsäurederivat der Dimethylaminobenzoesäure* (Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 374; C. **1905**. I. 547) zerfällt schon beim längeren Kochen mit W., wie Vf. ebenfalls beobachten konnte, in seine Bestandteile. Durch Erwärmen mit verd. Essigsäure wird die Verb. nicht verändert. Da Emulsin keine spaltende Wrkg. ausübt, möchte Vf. die von JAFFÉ angenommene glucosidische Struktur der Verb. I. bezweifeln und eher die Formel II. mit fünf-

I.



II.



wertigem Stickstoff annehmen. In dieser Hinsicht war das Verhalten der Trimethylaminobenzoesäure, deren N bereits fünfwertig ist, von Interesse. Die Verss. an Kaninchen zeigen, dafs das Benzbetain keine Paarung mit Glucuronsäure eingeht, sondern zu nicht unbeträchtlichem Teile unverändert im Harn erscheint, ein geringfügiger Teil wird zur Dimethylverb. entmethyliert, ein anderer verläfst den Organismus wohl als Monomethylaminobenzoesäure. — Bei den Verss. zur Spaltung der nach Thymotinpiperidid entstehenden Glucuronsäuren (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **44**. 278; C. **1900**. II. 202) hat Vf. wiederholt beobachtet, dafs frische Hefe sowohl, wie die Dauerhefe „Zymin" im Stande ist, die gepaarte Verb. zu spalten. Auf Grund der FISCHERschen Anschauungen könnte man annehmen, dafs in der gepaarten Verb. wechselnde Mengen zweier stereoisomerer Formen, entsprechend den α- und β-Glucosiden, vorliegen, die sich nur durch die Anordnung an dem asymm. Kohlenstoff der Glucosidgruppe unterscheiden würden. Der eine Typus wird nur durch Hefeenzyme, der andere nur durch Emulsin gespalten. Nach Annahme des Vfs. repräsentiert die von ihm untersuchte gepaarte Verb. beide Typen in ihrer Konfiguration. — Wird der mit Hefe behandelten Fl. nach dem Alkalischmachen das Spaltungsprod., die methylierte Base, entzogen, so zeigt die filtrierte Lsg. beim Kochen mit FEHLINGscher Lsg. keine Reduktion. Bei der durch diesen Befund veranlafsten Prüfung der Einw. der Hefe auf freie Glucuronsäure konnte eine Spaltung der Glucuronsäure durch Hefe mit geringfügiger CO_2-Entw. und Auftreten von Essigsäure, die qualitativ nachgewiesen wurde, festgestellt werden. Auftreten von Milchsäure (und Malonsäure), wenn der Vorgang des Abbaues des Moleküls der Glucuronsäure analog dem der Glucose nach der Anschauung BUCHNERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 417; C. **1904**. I. 684) gedacht wird, ist nicht unwahrscheinlich und wird bei weiteren Untersuchungen verfolgt. — Um die Vorgänge bei der Paarung mit Glucuronsäure näher zu verfolgen, wurden Versuche mit den Glucosiden *Syringin* und *Coniferin* angestellt. Der vom Verfasser nachgewiesene Übergang von Syringaaldehyd, wie der von Vanillin (vergl. C. PREUSSE, Ztschr. f. physiol. Ch. **4**. 213; V. KOTAKE, Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 320;

C. **1905**. II. 690) in die entsprechenden Glucuronsäurederivate unter Oxydation der Aldehydgruppe zu COOH, gibt Gelegenheit, zu entscheiden, ob nach Einfuhr der entsprechenden Glucoside Syringin und Coniferin die gleichen Verbb. entstehen; ist dies der Fall, so ist damit gleichzeitig nachgewiesen, daſs die Propenyl-, bezw. Allylseitenkette des Syringins, bezw. Coniferins entsprechend den bisherigen Erfahrungen zu COOH oxydiert werden. Weiterhin war noch zu entscheiden, ob und welche Prodd. bei der Einfuhr von Syringin und Coniferin sonst noch entstehen. — Bei Einführung von Syringin innerlich konnte im Harn der Tiere freie Syringasäure (0,1 g nach Verfütterung von 5 g Syringin) durch Darst. des unl. Bleisalzes aufgefunden werden. Nach subkutaner Einführung des Syringins (2—3 g täglich) bei Kaninchen war freie Syringasäure im Harn nicht nachweisbar. Der durch basisches Bleiacetat erhaltene Nd. wird auf das Kaliumsalz der gepaarten Verb. verarbeitet. Nach einem Verf. analog der Darst. des kampfenglykolmonoglucuronsauren Kaliums (Ztschr. f. physiol. Ch. **36**. 441; C. **1902**. II. 1426) konnte die *Glykosyringasäure* (F. 208°) isoliert werden. Durch Spaltung mit Emulsin erhielt Vf. daraus die Syringasäure. Der durch wiederholte Extraktion mit absol. A. von dieser Verb. befreite Rückstand wird in W. gel., nochmals dem Bleiverf. unterworfen und so das *Kaliumsalz der Syringaglucuronsäure* erhalten. Pentosenrk. positiv. Durch Spaltung mit Emulsin konnte auch hier Syringasäure erhalten werden. — Bei subkutaner Injektion von *Coniferin* konnte auch nicht freie Vanillinsäure im Harn nachgewiesen werden. Aus dem Harn konnte *vanillinglucuronsaures Kalium* isoliert werden. Behandlung mit Emulsin rief Spaltung herbei mit Gewinnung von Vanillinsäure (F. 207°). Das Salz gab deutliche Pentosenrk. Die *Glucovanillinsäure* als Zwischenprod. der Oxydation des Coniferins im Organismus hat Vf. nicht fassen können. — Das im Falle des Syringins festgestellte Verhalten verleiht der Annahme von E. Fischer und Piloty einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, daſs bei der Paarung mit Glucuronsäure sich an die zu paarende Substanz zunächst Traubenzucker anlagert, dessen Alkoholgruppe sekundär in Carboxyl übergeht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 438—54. Nov. 1905. Halle a. S. Pharmak. Inst.) Rona.

M. Siegfried, *Über die Bindung von Kohlensäure durch amphotere Aminokörper. II. Mitteilung.* I. Zur Lehre der Bindung der Kohlensäure im Blutstrom. Wie Vf. vor kurzem mitgeteilt hat, werden Aminosäuren bei Ggw. von Alkalien oder Erdalkalien durch CO_2 in die Salze von Carbaminosäuren übergeführt (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 85; C. **1905**. I. 1140). Ebenso wie die einfachen Aminosäuren lieſs sich die B. von Carbaminosäuren bei Pepton und kristallisiertem Serumalbumin nachweisen. Im letzteren Falle, beim Nachweis der Entionisierung der CO_2 durch Serumalbumin, blieb die Möglichkeit offen, daſs Calciumcarbonat kolloid in Lsg. gehalten wurde. Die Frage konnte durch Leitfähigkeitsbestst. des mit Kalkmilch behandelten Rinderserums, in das Kohlensäure eingeleitet war, auf Grund folgender Überlegung beantwortet werden. Entstand das Eiweiſscarbaminat, so muſste die Leitfähigkeit der Lsg. allmählich abnehmen, hingegen konstant bleiben, wenn kein Carbaminat, sondern nur kolloides Calciumcarbonat entstand. Im ersten Falle muſste nämlich allmähliche Zers. des Carbaminats unter B. von Eiweiſs und Calciumcarbonat erfolgen, die beide keine oder sehr geringe Leitfähigkeit besitzen, im zweiten dagegen muſste die Leitfähigkeit konstant bleiben, da durch den etwaigen Übergang des kolloiden Calciumcarbonats in nicht kolloides die Leitfähigkeit der Lsg. nicht merklich geändert wurde. — Zu den Verss. wurde Rinderserum benutzt, das 3 Wochen in stark flieſsendem W. dialysiert war. Die Leitfähigkeit des so dialysierten Serums war fast gleich der des verwendeten Leitungswassers. Spez. Leitfähigkeit des Leitungswassers: $k = 3{,}224 \cdot 10^{-4}$, des dialysierten Serums: $k =$

$3{,}554 \cdot 10^{-4}$ (25° R. = 1100 Ohm). — Die Leitfähigkeit des mit Kalkmilch behandelten Serums, wenn keine CO_2 eingeleitet war, blieb konstant, während in drei Versuchsreihen, bei welchen in das dialysierte, mit Kalkmilch vermischte Rinderserum CO_2 geleitet wurde, eine beständige Abnahme der Leitfähigkeit nachgewiesen werden konnte. Die Gesamtabnahme der Leitfähigkeit betrug in den 3 Verss.: $0{,}145 \cdot 10^{-3}$, $0{,}341 \cdot 10^{-3}$, $0{,}964 \cdot 10^{-3}$. Bei den Verss. (bezüglich näherer Einzelheiten cf. Original) wurde darauf geachtet, daſs die Lsg. kein ungel. Calciumoxydhydrat enthalte, ferner die CO_2 der Luft durch Überschichten mit Bzl. ausgeschlossen werde. Die Verss. beweisen, daſs im Rinderserum durch CO_2 bei Ggw. überschüssigen Calciumoxydhydrats Verbb. entstehen, die sich allmählich unter B. von nicht oder weniger leitenden Stoffen zersetzen. Nach den früheren Unterss. über Einw. von CO_2 auf amphotere Aminokörper ist der Schluſs berechtigt, daſs sich aus Eiweiſskörpern des Blutserums durch CO_2 bei Ggw. von Calciumoxydhydrat Ca-Salze von Eiweiſscarbaminosäuren bilden. Die Bedeutung der Rk. der CO_2 auf amphotere Aminokörper für die Bindung der CO_2 im Blutserum ist somit sichergestellt.

II. Reindarstellung der Kalksalze von Carbaminosäuren. Die Ca-Salze der folgenden Carbaminosäuren wurden in analoger Weise, wie in der ersten Mitteilung angegeben, erhalten. *Carbaminobernsteinsaures Calcium*, $C_5H_4NO_6Ca^{3}/_{2} + H_2O$ (aus Asparaginsäure) $CaOOC—CH_2—C\begin{cases}COO—Ca\\H\\NH—COO\end{cases}$. — *Asparagincarbonsaures Calcium*, $C_5H_6N_2O_5Ca$; $NH_2CO—C_2H_3\begin{cases}COO—Ca\\NH\\COO\end{cases}$. — *Carbaminoglutarsaures Calcium*, $C_6H_6NO_6Ca^{3}/_{2}$; $CaOOC—CH_2—CH_2—C\begin{cases}COO—Ca\\H\\NH—COO\end{cases}$. — *Lysincarbonsaures Calcium*, $C_8H_{11}N_2O_6Ca^{3}/_{2}$; $C\begin{cases}CH_2—CH_2—CH_2\\H_2\\NH—COOCa\end{cases}C\begin{cases}COO\\H\\NH—COO—Ca\end{cases}$. — *Argininсarbonsaures Calcium*:

$$C_7H_{12}O_4N_4Ca + {}^1/_2H_2O;\ C\begin{cases}NH_2\\NH\\NH—CH_2—CH_2—CH_2—CH—COO\\\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ |\\\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH—COO\end{cases}>Ca + {}^1/_2H_2O.$$

Alle die angeführten Kalksalze sind klar in W. l., beim Erwärmen trübt sich die Lsg. und scheidet $CaCO_3$ ab.

III. Bilden amphotere Aminokörper auch ohne Ggw. von Alkalien oder Erdalkalien Carbaminosäuren? Diese Frage konnte mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode beantwortet werden, da es anzunehmen war, daſs, wenn durch Glykokoll in wss. Lsg. CO_2 unter B. von Carbaminosäure gebunden wird, eine mit CO_2 gesättigte Lsg. von Glykokoll eine gröſsere Leitfähigkeit besitzen wird, als die der CO_2 + der des Glykokolls beträgt. Die an Glykokoll und an Alanin angestellten Verss. zeigten in allen Fällen, daſs durch Einleiten des CO_2 bewirkte Erhöhung der Leitfähigkeit der Glykokoll-, bezw. Alaninlsg. viel höher war, als die Leitfähigkeit der CO_2 in W. betrug. Infolgedessen muſs die obige Frage im bejahenden Sinne beantwortet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 401—14. 6/1. 1906. [6/11. 1905.] Leipzig. Chem. Abteil. d. physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Emil Fischer u. **Umetaro Suzuki**, *Synthese von Polypeptiden. X. Polypeptide der Diamino- und Oxyaminosäuren.* Die Vff. übertrugen, um zu künstlichen Polypeptiden und von diesen zur Aufklärung der natürlichen Peptone u. Proteïne zu kommen, die bisher gebrauchten synthetischen Methoden von Monoaminosäuren

auf Diamino- und Oxyaminosäuren und gelangten auch hier mittels der Ester zu einigen Dipeptiden u. Diketopiperazinen. — Aus 2 Mol. *Methylester der Diaminopropionsäure* z. B. entsteht bei kurzem Erhitzen auf 100° unter Austritt von Methylalkohol der Methylester des Dipeptids:

$$2C_4H_{10}O_2N_2 = CH_3OH + NH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2CH_3$$
$$\text{oder } NH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2.$$

Jedes von diesen Molekülen enthält 2 asymm. C-Atome; mit den 2 stereoisomeren Racemformen sind also 4 verschiedene Körper bei der Synthese zu erwarten; die von den Vff. erhaltenen Präparate können demnach Gemische von Isomeren sein. — Beim *Lysinmethylester* dürfte der Methylester des Dipeptids als Zwischenprod. entstehen; hauptsächlich entsteht hier jedoch das Piperazinderivat von der Formel (I.). — Der racemische *Methylester des Serins* gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur die zwei theoretisch geforderten Diketopiperazine (II.). — Beim *Isoserin*, das die NH_2-Gruppen in β-Stellung enthält, entsteht aus dem Methylester

I. $NH_2(CH_2)_4\cdot CH\cdot NH\cdot CO$ / $CO\cdot NH\cdot CH(CH_2)_4\cdot NH_2$ II. $CH_2(OH)\cdot CH<\begin{matrix}CO\cdot NH\\NH\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CH_2OH$

III. $NH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2CH_3$

schon bei gewöhnlicher Temperatur der Methylester des Dipeptids (III.). — Beim *Arginin* entsteht anscheinend kein einfaches Dipeptid, sondern eine Base, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. — Die Bezeichnung der Dipeptide ist möglichst derjenigen der einfachen Polypeptide angepaßt, also Lysyllysin etc.

Experimenteller Teil. Über einen Teil der im Original beschriebenen Rkk. und Verbb. ist schon nach Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 1333; C. **1905**. I. 354 referiert worden, besonders über *Diaminopropionsäuremethylester*, *Diaminopropionsäuredipeptidmethylester*, *Lysinmethylester*, *Lysinanhydrid*, *Histidinanhydrid* u. *Argininmethylesterhydrochlorat*. — *Diaminopropionsäuredipeptid*, $C_6H_{14}O_2N_4$; man bewahrt den aus 5 g Hydrochlorat dargestellten freien Diaminopropionsäuremethylester als Sirup 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf, erhitzt dann eine Stunde auf 90°, digeriert mit absol. A. bei 60°, löst den Rückstand sofort in 15 ccm W., bewahrt nach Zusatz von 15 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur auf, fügt 15 ccm farblose $^1/_{10}$-n. HJ-Lsg. zu, schüttelt in der Kälte mit etwas Tierkohle, verdampft das Filtrat unter stark vermindertem Druck bei möglichst niedriger Temperatur bis zum Sirup u. entfernt das NaJ durch mehrmaliges Auskochen mit absol. A. — Zäher Gummi, sll. in W.; reagiert stark alkalisch; gibt die Biuretfärbung. — $C_6H_{14}O_2N_4\cdot 2HCl$; aus dem Dipeptid oder dessen Pikrat und HCl; kristallinische, hygroskopische M.; zers. sich über 250° unter Bräunung und Schmelzung; sll. in k. W.; reagiert sauer; unl. in A., Ä. u. Bzl.; beim 5—6-stünd. Erhitzen mit der 10-fachen Menge 20%ig. HCl tritt vollständige Spaltung in Diaminopropionsäure ein. — Pikrat, $C_6H_{14}O_2N_4\cdot(C_6H_3O_7N_3)_2$; citronengelbes, undeutlich kristallinisches Pulver (aus 50%ig. A.); schm. unscharf bei 222° (korr.) unter Aufschäumen; swl. in k. W. und absol. A.; l. in 50%ig. A. und Aceton, unl. in Ä., Bzl., PAe. und Essigester.

Lysyllysin (inaktives), $C_{12}H_{26}O_2N_4$. Das Pikrat $C_{12}H_{26}O_2N_4\cdot 3C_6H_3O_7N_3$ entsteht, wenn man aus 3 g Hydrochlorat dargestellten Lysinmethylester 2 Stunden auf 50° erhitzt, den entstehenden Sirup in 30 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH löst, 15 Stdn. bei 12—15° aufbewahrt, 30 ccm $^1/_{10}$-n. HCl, dann 4 g gepulverte Pikrinsäure zusetzt, bis zur klaren Lsg. gelinde erwärmt und in Eis abkühlt. Gelbes, körniges Pulver (aus W. oder 50%ig. A.), verwandelt sich gegen 70° allmählich in ein gelbes Öl; enthält 3 Mol. H_2O, die im Vakuum bei 80° entweichen; die wasserfreie Verb. schm. gegen 185° (korr.) zu einem hellbraunroten Öl und zers. sich oberhalb dieser Tem-

peratur unter Schäumen; ll. in h. W., k. Methylalkohol und A.; fast unl. in Bzl., Ä. und PAe. — *Lysyllysinmethylester* (inaktiver). Das Hydrochlorat, $C_{12}H_{22}O_3N_4 \cdot 3HCl$, entsteht, wenn man 2 g Lysyllysinpikrat in 15 ccm W. und 5 ccm A. löst, rasch abkühlt, mit 6 ccm $^1/_{10}$-n. HCl versetzt, die Pikrinsäure durch wiederholtes Ausäthern entfernt, die wss. Lsg. mit Tierkohle entfärbt, im Vakuum verdunstet, den zurückbleibenden Sirup mit der 10-fachen Menge Methylalkohol übergießt, durch trockene HCl verestert und unter sehr geringem Druck einengt. — Unregelmäßige Täfelchen oder zwillingsartig verwachsene Prismen (aus Methylalkohol), F. 205° (korr.) unter Aufschäumen; sll. in W. und w. Methylalkohol, wl. in A., fast unl. in Äther.

Histidinanhydrid, $C_{12}H_{14}O_2N_6$; man löst 3 g salzsauren Histidinmethylester in 20 ccm h. Methylalkohol, fügt nach dem Erkalten 9,5 ccm einer Lsg. aus 2 g Na und 100 ccm CH_3OH zu, vermischt mit dem 3-fachen Volumen Ä., filtriert nach einigen Stunden, verdampft im Vakuum u. erhitzt den als Sirup zurückbleibenden Histidinmethylester im Einschlußrohr auf 100°. — Weiße Nadeln oder Prismen (aus h. W.), färbt sich gegen 260° (korr.) dunkel, schm. gegen 340° zu einer dunkelbraunen Fl.; die wss. Lsg. gibt mit Phosphorwolframsäure einen starken Nd., der auch beim Kochen schwer l. ist. Hat man aber vorher mit H_2SO_4 angesäuert, so geht das Phosphorwolframat in der Hitze in Lsg. und kristallisiert beim Erkalten aus. — Die wss. Lsg. des Anhydrids reagiert alkal. und löst CuO beim Kochen mit blauer Farbe. — Hydrochlorat; mkr., kleine, prismenähnliche Kristalle; F. unscharf 320° unter Zers. — Pikrat, $C_{12}H_{14}O_2N_6 \cdot (C_6H_3O_7N_3)_2$; citronengelbe, spießartige Kristalle (aus W.), wird bei 235° (korr.) braun, zers. sich gegen 255° (korr.) unter Aufschäumen und Schwärzung; swl. in k. W., wl. in Methylalkohol und A.; swl. in Essigester, Ä. und Bzl., l. in w. Aceton. — *Histidylhistidin*, $C_{12}H_{16}O_2N_6$; aus Histidinanhydrid und $^1/_{10}$-n. NaOH beim Stehen. — Pikrat, $C_{12}H_{16}O_2N_6 \cdot (C_6H_3O_7N_3)_2$; citronengelbe, wasserhaltige(?) Prismen, F. 165—175°; zers. sich bei höherer Temperatur; ll. in w. W. u. kochendem Aceton, wl. in A., unl. in Ä und Bzl.; die geringe Neigung zur Kristallisation bei diesem Salze rührt vielleicht von beigemengtem, racemisiertem Peptid her.

Argininmethylester, $C_7H_{16}O_2N_4$. Zur Darst. des Hydrochlorats übergießt man 1 kg Edestin mit 3 l rauch. HCl, kocht 8 Stdn. unter Rückfluß, verd. mit der dreifachen Menge W., fällt bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 50%ig. Lsg. von etwa 4 kg Phosphorwolframsäure, solange noch ein erheblicher Nd. entsteht, saugt diesen scharf ab, preßt, verreibt sorgfältig mit viel 5%ig. H_2SO_4, saugt ab, preßt, wiederholt die Wäsche mit H_2SO_4 nochmals, bis die HCl entfernt ist, suspendiert den zerriebenen Nd. in so viel W. von 25—30°, daß ein dünner Brei entsteht, fügt einen Überschuß von fein zerriebenem $Ba(OH)_2$ zu, rührt bei 20—25° andauernd 12—15 Stdn., bis die Fl. freies $Ba(OH)_2$ enthält, filtriert, fällt den Baryt durch CO_2, dampft das Filtrat unter geringem Druck bei 40° bis auf ungefähr 3 l ein, wobei alles NH_3 weggeht, sättigt die Lsg. mit CO_2, fällt Histidin mit gesättigtem $HgCl_2$, entfernt aus dem Filtrat das Hg durch H_2S, das Cl durch $AgNO_3$, versetzt die Lsg. mit überschüssiger $AgNO_3$ (etwa 300 g), fällt das Arginin durch möglichst konz., k. Barytwasser, wäscht den Nd. sorgfältig, suspendiert in W., zerlegt durch H_2S, neutralisiert das Filtrat durch HCl, dampft bei 15—20 mm zum Sirup ein, verestert diesen ungekühlt mit 1 l CH_3OH und HCl, verdampft bei 15—20 mm zum Sirup, wiederholt die Esterifizierung mit 1 l CH_3OH u. HCl und fügt die doppelte Menge Ä. zu. — Der freie Ester ist sehr empfindlich, seine methylalkoh.-äth. Lsg. gibt beit Verdampfen unter geringem Druck einen dicken Sirup, der, wie auch der Argininäthylester, nach 24-stdg. Stehen bei 0° in eine Base (Arginylarginin?) übergeht, deren Pikrat ein citronengelbes Pulver (F. 218° unter Zers., ll. in k. Aceton, l. in Methylalkohol und A., fast unl. in Ä., Bzl. und Chlf.), deren Nitrat Prismen

(F. 189° unter Aufschäumen, sll. in k. W. und w. CH_3OH, swl. in A., gibt keine Biuretrk.) bilden.

Isoserinmethylester; man suspendiert 5 g gepulvertes Isoserin in 100 ccm trockenem Methylalkohol, leitet ohne Abkühlung HCl ein, verdampft unter stark vermindertem Druck, löst den Sirup in 30 ccm CH_3OH, bestimmt in einem Teil der Fl. das Cl titrimetisch, setzt zur Hauptmenge die zur Fällung des Cl nötige 2%ige Lsg. von Na in CH_3OH, versetzt die Gesamtflüssigkeit mit dem gleichem Volumen Ä. und verdampft das Filtrat unter geringem Druck aus einem Bad von 30°. — Farbloser, alkal. Sirup, verwandelt sich bei 1-stdg. Erhitzen auf 100° in eine laktonähnliche (?) Verb. vom F. 200°, bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur in *Isoserylisoserinmethylester*, $C_7H_{14}O_5N_2$, Kristalle (aus W. + A. und Aceton), verändert sich bei 100°, F. 180°, ll. in W., reagiert alkal., wl. in h. A. und CH_3OH, fast unl. in Ä., Essigester u. Bzl., gibt Säurefärbung. — *Isoserylisoserin*, $C_6H_{12}O_5N_2$; aus dem Methylester bei 3—4 stdg. Stehen mit der 10-fachen Menge $^1/_{10}$-NaOH; man versetzt mit der dem Alkali genau entsprechenden Menge verd., farbloser HJ, verdampft bei 10—20 mm fast zur Trockne und kocht den Rückstand zur Entfernung des NaJ mehrmals mit absol. A. Entsteht auch aus dem oben erwähnten laktonähnlichen (?) Prod. und Alkali. — Farbloses, körniges Pulver (aus W.), sintert bei 220° u. zers. sich bei höherer Temperatur unter Schwarzwerden; sll. in W., reagiert sauer; swl. in A. u. Ä., fast unl. in Bzl.

Serinmethylester, $C_4H_9O_3N$; aus Serin, Methylalkohol und HCl; man verdampft unter stark vermindertem Druck aus einem Bad, dessen Temperatur nicht über 50° geht, zersetzt das so entstehende Hydrochlorat durch eine 2%ige Lsg. von Na in CH_3OH und verdampft das Filtrat unter sehr geringem Druck bei gewöhnlicher Temperatur; alkal. reagierender Sirup. — $C_4H_9O_3N \cdot HCl$; schiefe, sechsseitige Tafeln oder zugespitzte Prismen (aus CH_3OH + Ä.) F. 114° (korr.), zers. sich bei höherer Temperatur unter Gasentw. u. Bräunung; sll. in W., sll. in CH_3OH, l. in A., fast unl. in Ä. und PAe. — *Serinanhydrid*, $C_6H_{10}O_4N_2$; man läßt Serinester 24 Stdn. stehen oder erhitzt ihn 2—3 Stdn. auf 35—40°, löst die entstehenden Kristalle in wenig h. W., klärt mit Tierkohle, filtriert heiß und läßt abkühlen, wobei zuerst Serinanhydrid *A* in vierseitigen, schiefen Tafeln ausfällt; erscheinen zugespitzte Prismen, so filtriert man und erhält beim Abkühlen in Eis Serinanhydrid *B*. *A* bildet vierseitige, schiefe Tafeln, wird bei 265° (korr.) braun und zersetzt sich gegen 280° (korr.) unter Schäumen; ll. in w. W., weniger l. in CH_3OH, A. und Aceton, fast unl. in Ä. u. Bzl., die wss. Lsg. reagiert fast neutral. — *B* bildet mkr. zugespitzte Prismen oder Nadeln, F. 226° (korr.), zers. sich über dieser Temperatur. Löslichkeit wie bei *A*. — *Seryiserin*, $C_6H_{13}O_5N_3$; aus Serinanhydrid (1 g) und $^1/_{10}$-n. NaOH (10 ccm); man neutralisiert nach 3 Stdn. mit Essigsäure, schüttelt mit Tierkohle, dampft auf dem Wasserbad zum dünnen Sirup ein, verreibt mit A., filtriert, kocht nochmals mit absol. A. aus, löst in W. u. fällt mit A. — Breite, zugespitzte Blätter u. feine Nadeln, welch' letztere durch wiederholtes Lösen in W. u. Fällen mit Alkohol verschwinden; wird bei 200° braun; zers. sich bei 210° (korr.) unter Schäumen; ll. in w. W., swl. in A., die wss. Lsg. reagiert sauer und löst CuO in der Wärme mit blauroter Farbe; mit CH_3OH und HCl entsteht das *Hydrochlorat des Seryiserinmethylesters*, spießartige Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4173 bis 4196. 29/12. [11/12.] 1905. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Percival Smith Barlow, *Der osmotische Druck von Zuckerlösungen in Mischungen von Alkohol und Wasser.* TAMMANNs Beobachtung, daß ein osmotischer Strom mit Ferrocyankupfermembran und A. erzielt werden kann, wird bestätigt. Für Membranen, die nur für W. durchlässig sind, wird der osmotische Druck einer Zuckerlösung durch den Zusatz von A. nur wenig vermindert.

Zwischen dem Gehalt des A. und der Druckverminderung konnte keine gesetzmäßige Beziehung aufgestellt werden. Unterhalb einer gewissen Grenze der Zuckerkonzentration konnte kein osmotischer Druck beobachtet werden, möglicherweise weil die Membran durch den A. durchlässig für Zucker gemacht wird. Bei einer Membran, die nur für A. durchlässig ist, stellt sich nur ein kleiner Druck, u. auch dieser nur langsam, ein. Wenn der Zucker irgendwelche Molekularverbb. eingeht, so scheint in dieser der A. weniger als das W. beteiligt zu sein. (Proceedings Chem. Soc. **21**. 242—43. 10/11. 1905.) SACKUR.

C. Tanret, *Über die Umlagerung zwischen einigen isomeren Glucosederivaten und die Mutarotation der Zuckerarten.* JUNGIUS hat in der gleichnamigen Arbeit (Z. f. physik. Ch. **52**. 97; C. **1905**. II. 225) die letzte Publikation des Vfs. nicht beachtet. Vf. nimmt nicht mehr an, daß drei Modifikationen der multirotierenden Zucker existieren, sondern (cf. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 337; C. **1905**. I. 1141) daß die stabile ε-Form nur ein von Temperatur und Konzentration abhängiges Gleichgewicht darstellt. Die letzten Drehungsvermögen der β-Zucker, die Vf. erhalten hat, sind: für Glucose $[\alpha]_D > 19$, für Galaktose $[\alpha]_D = +51$, für Laktose $[\alpha]_D = +34{,}2$. (Z. f. physik. Ch. **53**. 692. 22/12. 1905.) W. A. ROTH-Berlin.

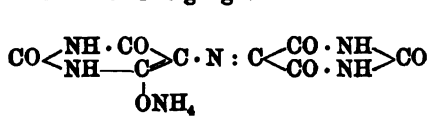
R. Ehrenfeld, *Zur elektrolytischen Reduktion der Kohlensäure. Ameisensäure* ist als Reduktionsprod. der Kohlensäure bei der Elektrolyse von COEHN u. JAHN ermittelt worden. Daß diese S. allein durch kathodisch mit Überspannung entladenem H entsteht, konnte Vf. bei der Elektrolyse von Ammoniumcarbonatlsgg. feststellen. In Übereinstimmung mit den beiden genannten Autoren fand Vf. an Kathoden von Fe, Pt, Cu, Pb, Ni keine Reduktion, dagegen an blankem u. amalgamiertem Zn-Stab u. -Cylinder. Der Vf. konnte nachweisen, daß die Reduktionswrkg. von der Stromdichte abhängt, z. B. mit 0,002 Amp.: qcm war das Destillat neutral, mit 0,010 schwach sauer unter sonst gleichen Bedingungen. Die Reduktionswrkg. ist ferner abhängig von der Konzentration an Ammoniumcarbonat, so daß sie unter einer gewissen Konzentration ausbleibt. Natriumcarbonatlsg., nur durch NaOH alkal. gemacht, wird unter gleichen Bedingungen nicht reduziert. Ebenso wird das im käuflichen Ammoniumcarbonat enthaltene Carbonat nicht reduziert. Sicher konnte nicht bestätigt werden, daß HCO_3' der Reduktion unterliegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4138—43. 29/12. [11/11.] 1905. Brünn. Lab. d. k. k. techn. Hochschule.) MEUSSER.

K. Holdermann, *Weitere Bemerkungen über den antiseptischen Wert des Hydrargyrum oxycyanatum.* (*Nachtrag.*) (Vgl. S. 188.) B. KÖHLER (Diss. Marburg 1905) hat die Desinfektionskraft der v. PIEVERLINGschen Oxycyanidpastillen mit derjenigen von Carbolsäure- und Sublimatlsgg. verglichen und gefunden, daß unter verschiedenen Verhältnissen eine Oxycyanidlsg. stets weit schwächer wirkt wie eine gleich starke Carbolsäure- oder Sublimatlsg., daß Lsgg. 1:1000—1:1500, wie sie v. PIEVERLING als ausreichend empfiehlt, kaum eine praktisch verwertbare antiseptische Kraft besitzen, und daß die bakterizide Kraft des Oxycyanids selbst in 3—5%ig. Lsgg. wenig befriedigend ist. Bedenkt man, daß diese Pastillen unter Zusatz von NaCl (1,3 Teile auf 1 Teil Oxycyanid) hergestellt sind, und daß sich NaCl mit HgO zu $HgCl_2$ und NaOH umsetzt, so dürfte die antiseptische Wrkg. des reinen Oxycyanids noch weit geringer, das reine Quecksilberoxycyanid als Antiseptikum fast wertlos sein. (Arch. der Pharm. **243**. 673—75. 30/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Walter Noel Hartley, *Die Darstellung von Murexid aus Alloxantin und Alloxan.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe C. **1905**. II. 123.) Die

spektroskopische Untersuchung zeigte, daſs anscheinend völlig reine *Murexid*proben, doch 10—50 % einer fremden, aber nahezu gleich zusammengesetzten Substanz verunreinigt waren, so daſs die Verunreinigung durch analytische Methoden nicht nachweisbar waren. Reines *Murexid* entsteht am bequemsten, wenn man fein gepulvertes Alloxantin mit 100 Tln. sd., absol. A. mischt und NH_3 einleitet, oder Alloxan mit alkoh. NH_3 auf 78° erwärmt. (J. Chem. Soc. London **87**. 1791—95. Dezember. 1905. Dublin. Royal College of Science.) POSNER.

Walter Noel Hartley, *Die Absorptionsspektren von Harnsäure, Murexid und den Ureïden und ihre Beziehung zur Farbe und zur chemischen Struktur.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe C. **1905**. II. 123.) Einfache *Ureïde* liefern Spektren ohne Absorptionsbänder. Werden 2 einfache Ureïde durch ein oder mehrere mehrwertige Atome miteinander verknüpft, so bewirkt dies starke, selektive Absorption, die wieder verschwindet, wenn die Ringe durch Hydrolyse oder andere Methoden wieder getrennt werden. Die *Purinverbb.* zeigen Absorptionsbänder, wenn eine C:O-Gruppe in eine Äthylenbindung im Ring mit einer COH-Gruppe übergeht. Die selektive Absorption nimmt bei diesen Verbb. mit der Zahl der CO-Gruppen an Intensität zu. Durch B. von Alkalisalzen verstärkt die Absorption, oder bringt Färbung hervor. Unbestimmte Bänder werden bei Ggw. von Alkali deutlicher. Der Übergang von Dialursäure in Alloxantin läſst sich spektroskopisch quantitativ verfolgen. Es zeigt sich hierbei, daſs Alloxantin weiter hydrolysiert wird. Für Murexid nimmt Vf. nebenstehende Formel an. Es wurden die folgenden Verbindungen spektroskopisch untersucht: *Barbitursäure, Violursäure, Alloxan, Harnsäure, Kaffeïn, Äthoxykaffeïn, Theobromin, Guanin, Alloxantin, Dialursäure, Acetylaceton und Murexid.* Die Resultate sind im Original in Form von Tabellen und Photogrammen ausführlich wiedergegeben. (J. Chem. Soc. London **87**. 1796—1822. Dezember. 1905. Dublin. Royal College of Science.) POSNER.



A. F. Holleman, *Das Problem der Substitution im Benzolkern.* Von verschiedensten Seiten ist vergebens versucht worden, die Frage zu lösen, warum sich alle möglichen Isomeren der Benzolderivate nicht zugleich bilden, oder warum sie in sehr verschiedenen Verhältnissen entstehen. Man hat auf den richtenden Einfluſs der schon am Kern befindlichen Gruppe aufmerksam gemacht, ohne aber die Ursache der richtenden Kraft unzweideutig nachweisen zu können. Eine weit verbreitete Meinung spricht aus, daſs die sog. negativen Substituenten eine neue Gruppe nach der m-Stellung richten, die positiven Substituenten aber nach der o- und p-Stellung. Gesetzt auch, es lieſse sich immer ohne Willkür entscheiden, ob eine Gruppe positiv oder negativ ist, stimmt die Regel nicht immer; es sei nur an Diphenyl erinnert, daſs trotz seiner für negativ gehaltenen C_6H_5-Gruppe ebenso p- und o-Derivate liefert wie das Toluol. VORLÄNDER sagt: Substituenten, die ein ungesättigtes Atom direkt am Benzolkern enthalten, bewirken Substitution an der m-Stelle, die anderen an der o- und p-Stelle. Ausnahmen gibt es aber auch hiervon, Zimtsäure und Azobenzol. Nach CRUM-BROWN und GIBSON richten alle diejenigen Substituenten nach der p-Stellung, die nach Ersatz des Bzl.-Kerns durch H direkt oxydierbar sind, wie die Gruppe —COOH, die als HCOOH leicht zu CO_2 oxydiert wird, während alle anderen nach der m-Stellung richten. Nun gibt aber $C_6H_5 \cdot CCl_3$ m-Derivate, obwohl $CHCl_3$ nicht direkt oxydiert werden kann. Die Hypothese von FLÜRSCHEIM, wonach die Gruppen, bei denen die Affinität des direkt am Benzolkern sitzenden Atoms „stark in Anspruch genommen“ ist, eine

zweite Gruppe nach der m-Stellung richten, führt zu Willküren. BLANKSMA will für die Nitrierung eine direkte und indirekte Einführung der Nitrogruppe unterscheiden, je nachdem das NO_2 unmittelbar das H-Atom ersetzt oder zuerst, wie beim Phenol, ein Nitrat entstehen läßt, daß sich dann in die wirkliche Nitroverb. umsetzt. Indirekte Substitution liefert stets p- und o-Verbb., direkte Substitution die 3 möglichen Isomeren mit der m-Verb. als Hauptprod. Doch auch diese Regel stimmt nicht ganz allgemein: Halogenbenzole liefern o- und p-Nitroverbb., obwohl BLANKSMA hierbei direkte Substitution annimmt.

Aber auch abgesehen von den Widersprüchen, die sich für alle diese Regeln finden lassen, kann nicht zugegeben werden, daß sie mehr als empirische Regeln sind, die einen wirklich wissenschaftlichen Geist nicht befriedigen können. Man muß tiefer in das Problem der Benzolsubstituierung eindringen u. darf vor allem auch das Studium der quantitativen Verhältnisse nicht vernachlässigen. Vf. bestimmt die Geschwindigkeit, mit der sich die verschiedenen Isomeren bilden, aus der Menge derselben nach einer bestimmten Zeit, in der die B. beendet sein konnte. Wenn sie nur 2 Isomeren bilden können, bestimmt Vf. ihre Menge im Reaktionsprod. nach dem F. des Gemisches, wofür er sich eine Kurve konstruiert hat, oder er bedient sich zur quantitativen Best. der Isomeren der Best. der D. Eine dritte Methode sättigt ein geeignetes Lösungsmittel mit 2 von 3 Isomeren und gibt eine bekannte Menge der unbekannten Mischung der 3 Isomeren zu. Was daraus noch gel. wird, ist nach Anbringung einer Korrektur für die Veränderung, die die Löslichkeit infolge des neu gel. Körpers erfährt, die Menge des dritten Isomeren in der Mischung. Bei SS. kann man den Mehrgehalt der Lsg. durch Titration bestimmen, in anderen Fällen hilft eine Best. der D. der Lsg.

Beim Nitrieren von monosubstituierten Benzolen, C_6H_5F(Cl, Br, J, COOH, NO_2), hat Vf. dieselben Regelmäßigkeiten gefunden, ob er die Rk. bei —30°, 0° oder +30° verlaufen ließ. Ferner hat sich gezeigt, daß die Richtkraft der verschiedenen Gruppen auf die eintretende Nitrogruppe sehr verschieden ist: C_6H_5F liefert bei 0° 12,4% o- und 87,4% p-Verb., C_6H_5Cl 29,8% o- u. 69,9% p-Verb., C_6H_5Br 37,6% o- und 62,1% p-Verb., C_6H_5J 34,2% o- und 65,8% p-Verb., C_6H_5COOH liefert neben 18,5% o- und 1,3% p-Verb. 80,2% m-Verb., und $C_6H_5NO_2$ neben 6,4% o- u. $<$ 0,25% p-Verb. 93,2% m-Verb. In beinahe allen Fällen nimmt die Menge der Nebenprodd. mit Erhöhung der Temperatur zu. Die Ursache des Wechsels der verschiedenen Werte kann bei dem heutigen Stande unseres Wissens nicht angegeben werden.

Für die Einführung einer 3. Gruppe in das bisubstituierte Bzl. hat WÜLLNER die Regel aufgestellt, daß sich, ungeachtet gegenwärtiger COOH-, NH_2- oder CH_3-Gruppen, Nitrogruppen in m-Stellung zu einer schon im Kern vorhandenen NO_2-Gruppe setzen, u. BEILSTEIN hat allgemeiner gesagt, daß bei der Einführung einer Gruppe C in eine Verb. C_6H_4AB sowohl A, als auch B einen Einfluß ausüben, daß aber entweder A oder B prädominiert. Vf. formuliert 2 Annahmen u. sucht auf experimenteller Grundlage zwischen ihnen zu entscheiden: 1. Jeder schon anwesende Substituent übt seinen richtenden Einfluß aus, unabhängig von denen der anderen. 2. Der richtende Einfluß, den jeder Substituent ausübt, wenn er sich allein im Kern befindet, wird durch die Anwesenheit der anderen näher bestimmt. Auf Grund von Verss. mit $C_6H_5Cl(Br)$ und o- und m-$C_6H_4Cl(Br)COOH$ hält Vf. die Annahme 2. für richtig, und fügt noch hinzu, daß nicht nur die Art der Gruppe, sondern auch ihre Stellung im Molekül für den modifizierenden Einfluß, den Nebensubstituenten auf ihre richtende Kraft ausüben, von Belang ist. Die Menge der SS., die sich als Nebenprodd. bei der Nitrierung der o-Halogenbenzoesäure bilden, ist geringer als bei den m-Verbb., wo die NO_2-Gruppe ihren Platz zwischen den 2 schon anwesenden Gruppen einnehmen muß.

Richten 2 schon anwesende Gruppen eine neu eintretende nach derselben Stelle, so erfolgt auch stets die erwartete B., wie aus Isophtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$-1,3, bei der Nitrierung $C_6H_3(COOH)_2(NO_2)$-1,3,5 entsteht. Richten sie aber nach verschiedenen Stellen, wie die OCH_3- und NO_2-Gruppe im m-Nitroanisol, so läfst sich über das entstehende Prod. im voraus nichts sagen. (Chemisch Weekblad **3**. 1—11. 6/1. 1906. [23/12.* 1905.].) LEIMBACH.

P. Poni, *Über die Anwesenheit von Pseudocumol in den rumänischen Petroleumsorten. Pseudocumol*, das im Petroleum von Rangoon, Baku, Pennsylvanien und Ohio, vom Kaukasus, von Pechelbronn (Elsafs), Tarnow (Galizien), Terro de Lavoro (Italien) nachgewiesen ist, findet sich auch im rumänischen Petroleum. Vf. beweist dies durch Isolierung von Trinitropseudocumol (F. 184—185°) aus den Nitrierungsprodd. der gesamten Fraktionen zwischen 160—161 u. 170—172°. (Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy **3**. 217—18. Jassy. Univ.) BLOCH.

J. von Narbutt, *Die Schmelz-, Siede- und Dampfdruckkurven (760 mm Druck) in den binären Systemen: Ortho- + Para-, Ortho- + Meta-, Para- + Metabromnitrobenzol, und die Schmelzkurven der Gemische von Diphenylamin und Phenanthren.* Vf. findet nach mehrfacher Reinigung folgende FF.: o-Bromnitrobenzol 38,50°, m-Bromnitrobenzol 52,56°, p-Bromnitrobenzol 124,92°, Diphenylamin 52,85°, Phenanthren 100,35°. Die Bestst. dürften auf ca. 0,02° genau sein. Die Anordnung der Verss. ist wie bei einer Best. der Gefrierpunktserniedrigung, bezw. Siedepunktserhöhung. Die Zus. der Dämpfe wird durch Ermittlung des F. des Kondensats bestimmt. Die Kpp_{760}. sind: Paraverb. 259,2°, Metaverb. 257,5°, Orthoverb. 264,4°. Die Kurven für die Zus. der Fl. u. des Dampfes bei den Bromnitrobenzolen liegen ganz dicht übereinander; die Dampfkurve ist konkav gegen die Konzentrationsachse, die Flüssigkeitskurve konvex. Die Siede- u. Dampfkurve steigt kontinuierlich von dem Kp. des nieder siedenden Bestandteiles zu dem des höher siedenden; in höheren Konzentrationen ist die Steigung am gröfsten. Alle drei Schmelzkurven haben einen eutektischen Punkt.

Die einzelnen Schmelzkurven verlaufen fast durchweg schwach konkav zur Konzentrationsachse. Erniedrigen zwei Isomere den F. des dritten gleich stark, so haben sie kristallographisch die gleiche Symmetrie, sonst eine verschiedene (F. M. JAEGER). So müfsten im vorliegenden Fall die Ortho- und die Paraverb. eine gleiche oder nahe verwandte Symmetrie besitzen, die Metaverb. eine andere, und zwar eine höhere. In der Tat sind die ersten beiden mono- oder triklin.

Vf. vergleicht die Schmelzkurven mit den „idealen" Kurven; für geringe Konzentrationen werden die Kurven durch das RAUOLT-VAN'T HOFFsche Gesetz bestimmt, für höhere gilt die Formel von LE CHATELIER: $\frac{d \ln x}{d t} = \frac{Q}{2 T^2}$ (x Konzentration der festen Phase, von 0—1 g zählt, Q Schmelzwärme). Die Schmelzwärmen werden aus den Gefrierpunktserniedrigungen in verd. Lsgg. abgeleitet. Für die Ortho- und die Paraverb. ist Schmelzwärme : absol. Schmelztemperatur gleich, für Metanitrobrombenzol wesentlich höher.

Die Schmelzkurve Diphenylamin—Phenanthren ähnelt denen der Nitrobrombenzole; doch weicht die ideale Schmelzpunktkurve des Phenanthrens stark von der beobachteten ab. (Z. f. physik. Ch. **53**. 697—714. 22/12. [Juli.] 1905. JURJEW. Dorpat.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Frerichs und **M. Hollmann**, *Beiträge zur Kenntnis der Arylhydantoine.* (Vgl. FRERICHS u. BECKURTS, Arch. der Pharm. **237**. 331; C. **99**. II. 420; FRERICHS und BREUSTEDT, J. f. pr. Chem. **66**. 231; C. **1902**. II. 1121.) Durch Einw. von

primären Arylaminen auf α-Brompropionylharnstoff entstehen nicht nur die entsprechenden Arylaminopropionylharnstoffe, sondern auch die korrespondierenden Homologen der β-Arylhydantoine. Diese Hydantoine zeigen ein ganz ähnliches Verhalten, wie die einfachen β-Arylhydantoine. — *α-Anilidopropionylharnstoff*, $C_{10}H_{13}O_2N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot CH_3$, durch einstündiges Erhitzen von 2 g Brompropionylharnstoff, 2 g Anilin und 20 ccm A. auf dem Wasserbade, Nadeln aus verd. A., F. 143°, l. in A., Eg., Essigester, swl. in Ä., unl. in W. — *α-Methyl-β-phenylhydantoin*, $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \overline{CO \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)} \cdot CH \cdot CH_3$, durch $^3/_4$-stündiges Erhitzen von 2 g Anilidopropionylharnstoff im Ölbade auf 160°, durch Zusammenschmelzen von Brompropionylharnstoff und Anilin über freier Flamme oder durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf α-Brompropionylphenylharnstoff, farblose Blättchen aus A., F. 146°, l. in A., Ä., Eg. und Essigester, unl. in W.; K-Salz, durch Auflösen von 2 g des Hydantoins in 20 ccm alkoh. $^1/_2$-n. Kalilauge, Tafeln, ll. in W., weniger in A. — *α-Brompropionylphenylharnstoff*, $C_{10}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, aus 9 g Phenylharnstoff u. 14 g Brompropionylbromid in Ggw. von Ä., farblose Nadeln aus verd. A., F. 158°, l. in A., Ä., Eg. u. Essigester, unl. in W. — *α-Methyl-β-phenyl-γ-methylhydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2 = \overline{CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)} \cdot CH \cdot CH_3$, durch 3-stündiges Erhitzen von 2 g α-Methyl-β-phenylhydantoin mit 2 g CH_3J und 21 ccm alkoh. $^1/_2$-n. Kalilauge im Rohr im Wasserbade, Nadeln aus A., F. 128°, l. in A., Ä., Eg. u. Essigester, unl. in W. — *α-Methyl-β-phenyl-γ-äthylhydantoin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2 = \overline{CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)} \cdot CH \cdot CH_3$, durch 4-stünd. Erhitzen von 1 g α-Methyl-β-phenylhydantoin mit 1 g C_2H_5J u. 10,5 ccm alkoh. $^1/_2$-n. Kalilauge am Rückflußkühler, Nadeln aus verd. A., F. 114°. — *α-Methyl-β-phenyl-γ-allylhydantoin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2 = \overline{CO \cdot N(C_3H_5) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)} \cdot CH \cdot CH_3$, erhalten wie die vorhergehende Verb., Tafeln, F. 88°. — *α-Methyl-β-phenyl-γ-brompropylhydantoin*, $C_{13}H_{15}O_2N_2Br = \overline{CO \cdot N(C_3H_6Br) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)} \cdot CH \cdot CH_3$, durch fünfstündiges Erhitzen von 2 g α-Methyl-β-phenyl-γ-allylhydantoin in mit HBr gesättigtem Eg. im Rohr im Wasserbade, Nadeln aus verd. A., F. 89°. — *α-Methyl-β-phenyl-γ-dibrompropylhydantoin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2Br_2 = \overline{CO \cdot N(C_3H_5Br_2) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)} \cdot CH \cdot CH_3$, durch allmählichen Zusatz von 7 g einer 20%igen Lsg. von Brom in Eg. zu einer Lsg. von 2 g α-Methyl-β-phenyl-γ-allylhydantoin in 20 ccm Eg. unter Eiskühlung, farblose Nadeln aus A., F. 137°. — *α-Methyl-β-bromphenyl-γ-dibrompropylhydantoin*, $C_{13}H_{13}O_2N_2Br_3 = \overline{CO \cdot N(C_3H_5Br_2) \cdot CO \cdot N(C_6H_4Br)} \cdot CH \cdot CH_3$, durch Zusatz von 6 g einer 20%ig. Lsg. von Brom in Eg. zu einer Lsg. von 0,5 g α-Methyl-β-phenyl-γ-allylhydantoin in 10 ccm Eg. ohne Kühlung, farbl. Nadeln aus A., F. 148°. — *α-Methyl-β-phenylhydantoinessigsäure:*

$$C_{12}H_{12}O_4N_2 = \overline{CO \cdot N(CH_2 \cdot COOH) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)} \cdot CH \cdot CH_3,$$

durch 3-stündiges Erhitzen einer Lsg. von 5,7 g α-Methyl-β-phenylhydantoin und 2,8 g Monochloressigsäure in 120 ccm alkoh. $^1/_2$-n. Kalilauge auf dem Wasserbade, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus sehr verd. A., F. 163°, ll. in A., Eg. und Essigester, swl. in W.; $(C_{12}H_{11}O_4N_2)_2Ba \cdot 3H_2O$, Nadeln aus verd. A., l. in W. und A., unl. in Ä. u. Essigester. — *α-Methyl-β-phenylhydantoinessigsäureamid*, $C_{12}H_{13}O_3N_3 = \overline{CO \cdot N(CH_2 \cdot CONH_2) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)} \cdot CH \cdot CH_3$, durch 3-stündiges Erhitzen eines Lsg. von 2 g α-Methyl-β-phenylhydantoin in 21 ccm alkoh. $^1/_2$-n. Kalilauge mit 1 g Monochloracetamid auf dem Wasserbade, Nadeln aus verd. A., F. 225°, ll. in A. u. Eg., swl. in Ä. und Essigester, unl. in W. — *Di-(α-methyl-β-phenyl-γ-äthylenhydantoin:*

$$C_{22}H_{22}O_4N_4 = \overline{CO \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot N} \cdot C_2H_4 \cdot \overline{N \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO},$$

durch 3-stündiges Erhitzen einer Lsg. von 2 g α-Methyl-β-phenylhydantoin u. 0,95 g Äthylenbromid in 21 ccm alkoh. ½-n. Kalilauge auf dem Wasserbade, Tafeln aus A., F. 200°, l. in A., Eg. unl. Essigester, unl. in W. und Ä.

α-o-Toluididopropionylharnstoff, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Nadeln, F. 160°. — *α-Methyl-β-o-tolylhydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, durch Zusammenschmelzen von 24 g Brompropionylharnstoff und 15 g o-Toluidin, Täfelchen aus verd. A., F. 167°; das K-Salz bildet tafelförmige Kristalle, all. in W., A., Eg. und Essigester, unl. in Ä. — *α-Methyl-β-o-tolyl-γ-methylhydantoin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, Nadeln, F. 114°. — *α-Methyl-β-o-tolyl-γ-äthylhydantoin*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, hellbraunes, nicht kristallinisch zu erhaltendes Öl. — *α-Methyl-β-o-tolyl-γ-allylhydantoin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, gelbbraunes Öl. — *α-Methyl-β-o-tolyl-γ-brompropylhydantoin*, $C_{14}H_{17}O_2N_2Br$, gelbbraunes Öl. — *α-Methyl-β-o-tolyl-γ-dibrompropylhydantoin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2Br_2$, derbe Nadeln aus verd. A., F. 104°. — *Di-(α-methyl-β-o-tolyl-)γ-äthylenhydantoin*, $C_{24}H_{26}O_4N_4$, Öl. — *α-Methyl-β-o-tolylhydantoinessigsäure*, $C_{13}H_{14}O_4N_2$, Nadeln aus stark verd. A., F. 182°; $(C_{13}H_{13}O_4N_2)_2Ba \cdot 3H_2O$, Nadeln aus A., l. in W., Eg. u. A., unl. in Ä. — *α-Methyl-β-o-tolylhydantoinessigsäureamid*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, Täfelchen aus verd. A., F. 166°.

α-m-Toluididopropionylharnstoff, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Täfelchen aus verd. A., F. 156°. — *α-Methyl-β-m-tolylhydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Nadeln, F. 137°; K-Salz, Täfelchen, ll. in W., swl. in A., unl. in Ä. — *α-Methyl-β-m-tolyl-γ-methylhydantoin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, Nadeln, F. 89°. — *α-Methyl-β-m-tolyl-γ-äthylhydantoin*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, farbl. Blättchen, F. 76°. — *α-Methyl-β-m-tolyl-γ-allylhydantoin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, Täfelchen, F. 58°. — *α-Methyl-β-m-tolyl-γ-brompropylhydantoin*, $C_{14}H_{17}O_2N_2Br$, derbe Nadeln, F. 92°. — *α-Methyl-β-m-tolyl-γ-dibrompropylhydantoin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2Br_2$, Nadeln, F. 85°. — *α-Methyl-β-m-bromtolyl-γ-dibrompropylhydantoin*, $C_{14}H_{15}O_2N_2Br_3$, Nadeln, F. 89°. — *Di-(α-methyl-β-m-tolyl-)γ-äthylenhydantoin*, $C_{24}H_{26}O_4N_4$, Öl. — *α-Methyl-β-m-tolylhydantoinessigsäure*, $C_{13}H_{14}O_4N_2$, derbe Nadeln, F. 148°; $(C_{13}H_{13}O_4N_2)_2Ba \cdot 2H_2O$, Nadeln, ll. in W. und Eg., swl. in A., Ä. und Essigester. — *α-Methyl-β-m-tolylhydantoinessigsäureamid*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, Täfelchen, F. 159°.

α-p-Toluididopropionylharnstoff, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Tafeln, F. 160°. — *α-Methyl-β-p-tolylhydantoin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Nadeln, F. 173°; K-Salz, zu Häufchen vereinigte Nadeln. — *α-Methyl-β-p-tolyl-γ-methylhydantoin*, $C_{12}K_{14}O_2N_2$, derbe Nadeln, F. 96°. — *α-Methyl β-p-tolyl-γ-äthylhydantoin*, $C_{13}H_{16}O_2N_2$, Blättchen, F. 86°. — *α-Methyl-β-p-tolyl-γ-allylhydantoin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, Nadeln, F. 96°. — *α-Methyl-β-p-tolyl-γ-brompropylhydantoin*, $C_{14}H_{17}O_2N_2Br$, Nadeln, F. 85°. — *α-Methyl-β-p-tolyl-γ-dibrompropylhydantoin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2Br_2$, Nadeln, F. 101°. — *α-Methyl-β-p-tolylhydantoinessigsäure*, $C_{13}H_{14}O_4N_2$, Nadeln, F. 179°; $(C_{13}H_{13}O_4N_2)_2Ba \cdot 2H_2O$, Nadeln. — *α-Methyl-β-p-tolylhydantoinessigsäureamid*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, Nadeln, F. 205°. — *Di-(α-methyl-β-p-tolyl-)γ-äthylenhydantoin*, $C_{24}H_{26}O_4N_4$, Nadeln, F. 173°. — Daſs in der Tat die dargestellten Verbb. Derivate des Phenyl-, bezw. o-, m- u. p-Tolylhydantoins sind, wurde durch die Verseifung des α-Methyl-β-phenyl-γ-äthylhydantoins bewiesen, die gemäſs der Gleichung:

$$C_{12}H_{14}O_2N_2 + 3KOH = C_2H_5NH_2 + K_2CO_3 + CH_3CH(NHC_6H_5)COOK$$

Äthylamin und Anilidopropionsäure lieferte. (Arch. der Pharm. **243**. 684—710. 30/12. 1905. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Herzogl. Techn. Hochsch.) DÜSTERB.

W. Dilthey und **F. Eduardow**, *Über Diphenylsilicon und Benzylsiliciumverbindungen*. Wie Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1139; C. **1904**. II. 1257) bereits mitgeteilt haben, entstehen bei der *Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Siliciumtetrachlorid* in äth. Lsg., je nach den Mengenverhältnissen, Mono-, Di- oder Triphenylsiliciumverbb., während es nicht gelang, auch das vierte Cl-Atom durch C_6H_5 zu ersetzen. — Das schon erwähnte *Diphenylsilicol*, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, vom F. 138 bis

139°, geht beim Schmelzen, bezw. vollständig beim 3—4-stdg. Erhitzen auf 140°, in *Diphenylsilicon* über. Diese Verb. hat die Zus. $(C_6H_5)_2SiO$ und bildet gewöhnlich eine gelatinöse, zähe, bei 105—110° schm. M., die in Chlf., Bzl., Ä. l. und, wie die kryoskopische Best. in Bzl. zeigte, trimolekular ist. — Bringt man die Verb. mit einem Tropfen Acetanhydrid in Berührung, bezw. kocht man weniger reine Präparate mit Acetanhydrid, Eg. oder A., so entsteht eine gleichfalls trimolekulare, jedoch gut kristallisierende Modifikation des Diphenylsilicons; die Substanz, der wahrscheinlich die Formel $(C_6H_5)_2Si<\begin{matrix}O—Si(C_6H_5)_2\\O—Si(C_6H_5)_2\end{matrix}>O$ zukommen dürfte, erhält man am bequemsten direkt durch Kochen von Diphenylsilicol mit Acetanhydrid. Durchsichtige, brüchige Platten, die sich beim Umlösen aus Chlf. + Lg. in glashelle, flache Prismen verwandeln; F. 188°; ll. in Chlf., Ä., Bzl., aus welchen sie sich beim Abdunsten zum Teil wieder gelatinös abscheiden; wl. in A., Eg., Acetanhydrid. — Da das Diphenylsilicol wohl jedenfalls monomolekular ist, scheint das aus ihm primär hervorgehende, ebenfalls monomolekulare Diphenylsilicon sich außerordentlich rasch zu polymerisieren; deshalb besteht auch die in den Formeln $(C_6H_5)_2SiO$ u. $(C_6H_5)CO$ hervortretende Analogie in Wirklichkeit nicht: im Gegensatz zum Benzophenon bildet das Si-Derivat kein Hydrazon und vereinigt sich auch nicht mit Phosphor- oder Arsensäure. — Gibt man zu einer äth. Benzylmagnesiumchloridlsg. langsam 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ hinzu, gießt nach 5-stdg. Stehen auf Eis u. äthert aus, so hinterbleibt aus dem Ä. ein Kristallbrei, dessen F. nach mehrfachem Umlösen aus Bzl. + Lg. auf 76° sinkt. Die Ausbeute an dem so erhaltenen, in Ä., Bzl., Chlf., l., in Lg. u. W. unl. *Dibenzylsilicol*, $(C_7H_7)_2Si(OH)_2$, ist gering. — *Tribenzylsilicol*, $(C_6H_5\cdot CH_2)_3Si\cdot OH$, bildet sich aus 4 Mol.-Gew. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot MgCl$ und 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$, wenn man zunächst mehrere Tage in der Kälte, dann noch einige Stdn. auf dem Wasserbade einwirken läßt, in reichlicher Menge. Nadeln aus wenig A. oder Chlf. + Lg.; F. 106°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4132—36. 29/12. [29/11.] 1905. Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

F. Kehrmann und **A. Duttenhöfer**, *Über die Sulfinbasen der aromatischen Reihe.* (I. Vorläufige Mitteilung.) Um den Gegnern der Theorie der Thioniumverbb. das Argument zu nehmen, daß der an ein oder mehrere rein aromatische Radikale gebundene S keine Neigung zum Übergang in den Sulfinzustand hätte, stellten die Vff. Sulfinbasen aus den Sulfiden des Phenyls, des α- und β-Naphtyls her, indem sie diese, mit der berechneten Menge Methylsulfat vermischt, einige Stunden auf 90—100° erhitzten, die Schmelzen mit k. W. extrahierten und aus den salzig bis bitter schmeckenden, wss., klar filtrierten Lsgg. der methylschwefelsauren Salze der Additionsprodd. die meist schwer l. Pikrate, Au-, Hg-Salze etc. abschieden. Kocht man die wss. Lsgg. der Methylsulfate, so trüben sie sich langsam — schneller in alkal. Lsg. — unter Zerfall der Verbb. in CH_3OH und das Sulfid; beständiger dürften wohl die Monarylsulfine sein. — *Chloroplatinat des Diphenylmethylsulfins*, $(C_{13}H_{13}SCl)_2 + PtCl_4$; schwerer, gelblichweißer, in W. unl., kristallinischer Nd.; F. 169½°. — Dichromat; gelber, flockiger, unl. Nd., färbt sich schnell grünlich und zersetzt sich darauf; der alkoh. Auszug des Zersetzungsprod. hinterläßt orangefarbene Nädelchen vom F. 129°. — Au-Salz, citronengelbe, unl. Flocken, zersetzt sich schnell unter Dunkelfärbung. — *Di-α-naphtylmethylsulfin*; Pt-Salz, $(C_{21}H_{17}SCl)_2 + PtCl_4$; hell fleischfarbenes, in W. unl. Pulver, F. 162—163°. — Au-Salz, zeisiggelber, flockigkristallinischer Nd. — Dichromat, orangegelber, unl. Nd., färbt sich im Exsikkator dunkler. — *Di-β-naphtylmethylsulfin;* Pt-Salz, $(C_{21}H_{17}SCl)_2 + PtCl_4$; gleicht dem α-Derivat, F. 136—146°. — Au-Salz und Dichromat sind ölig u. zers. sich rasch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4197—99. 29/12. [4/12.] 1905. Genf. Univ.-Laboratorium.) BLOCH.

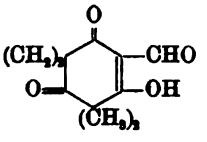
James Charles Philip und **Sydney Herbert Smith**, *Untersuchungen über den Gefrierpunkt binärer Mischungen organischer Substanzen: Das Verhalten der dihydrischen Phenole gegen p-Toluidin, α-Naphtylamin- und Pikrinsäure.* (J. Chem. Soc. London **87**. 1735—51. Dezember 1905. Royal College of Science. — C. **1906**. I. 233.) POSNER.

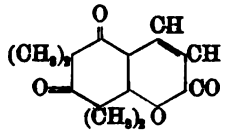
C. Loring Jackson und **R. D. Mac Laurin**, *Über einige Derivate des Tetrachlor-o-benzochinons.* Das Tetrachlor-o-benzochinon (ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1777) setzt sich mit *Tetrachlorbrenzkatechin* in Essigsäure zum *Hexachlor-o-chinobrenzkatechinäther* (I.) um; tiefrote Kristalle aus Bzl., die bei 300° schm., während die analoge Bromverb. (JACKSON, KOCH, Amer. Chem. J. **26**. 10; C. **1901**. II. 541) innerhalb der Thermometergrenze nicht fl. wird; zwl., außer in Nitrobenzol. — Wird von Na-Amalgam zum *Hexachlordioxybrenzkatechinäther* (II.) reduziert; farblose Nadeln aus A.; F. 190°. — Wird eine Lsg. von 2,5 g Tetrachlor-o-chinon in

I. $C_6Cl_2O_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6Cl_4$ II. $C_6Cl_2(OH)_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6Cl_4$

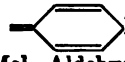
50 ccm A. mit einer solchen von 7,5 g Anilin in 100 ccm A. vermischt, so fällt das *Anilinadditionsprod. des Dichlordianilino-o-benzochinons*, $(C_6H_5\cdot NH)_2C_6O_2Cl_2$, $C_6H_5\cdot NH_2$, als hellbrauner Nd. aus. Gleichfarbige dünne Nadeln aus Bzl.; F. 164—165° unter Zers. — Auf Zusatz einer Lsg. von 2,5 g Tetrachlor-o-benzochinon in 50 ccm A. zum Filtrat von diesem Nd. entsteht eine gelbe Fällung des *Alkoholadditionsprod.*, $(C_6H_5\cdot NH)_2C_6O_2Cl_2$, $C_2H_5\cdot OH$; gelbe Platten aus w. A.; F. 140—141°. — Das *Dichlordianilino-o-benzochinon*, $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$, selbst gewinnt man durch so oft wiederholtes Umlösen des Anilinadditionsprod. aus Bzl. + Lg. (5 : 1), bis der F. bei 194—195° konstant geworden ist. Rötlichpurpurfarbene, spitz zulaufende Nadeln, die von sd. Bzl. nicht zers. werden. — Aus dem Filtrat vom A.-Additionsprod. kristallisiert bei mehrstündigem Stehen *Chlordianilino-p-chinonanil*, $(C_6H_5\cdot NH)_2C_6HCl(:O)(:N\cdot C_6H_5)$, aus, das man auch durch kurzes Kochen des Dianilino-o-chinonderivats mit Anilin + A. gewinnen kann. Breite, schwarze Nadeln aus Bzl. und A.; F. 180°. — Wird von SO_2 zu *Dianilino-p-chinonanil*, $(C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_2(:O)(:N\cdot C_6H_5)$, reduziert, das auch durch längere Einw. von Anilin + sd. A. auf die Dianilino-o-chinone erhältlich ist. — Gegen Anilin verhalten sich die Tetrachlor- und Tetrabrom-o-benzochinone gleichartig, nicht aber gegen Methylalkohol (vgl. auch S. 28—32). Letzterer wirkt auf das Chlorderivat in viel komplizierterer Weise ein, als auf das Bromanaloge, da in ersterem Fall auch eines der Cl-Atome durch Methoxyl leicht ersetzbar ist. Näheres hierüber soll noch veröffentlicht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4103—5. 29/12. [26/10.] 1905. Cambridge. U. S. A. HARVARD-Univ.) STELZNER.

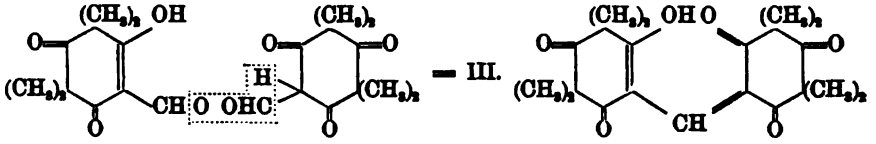
J. Herzig u. **F. Wenzel**, *Über Tetramethylphloroglucinaldehyd.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **24**. 857; C. **1904**. I. 367.) Bei der Einw. von KOH u. CH_2J auf Dimethylphloroglucinaldehyd bildet sich neben *Tetramethylphloroglucinaldehyd* (I.), der als normaler o-Oxyaldehyd ein Oxim u. ein Cumarin (II.) gibt, das aus 2 Mol. Tetra-

I. 

II. 

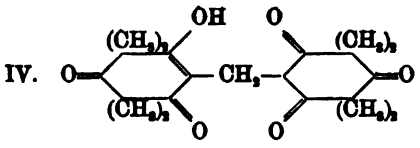
methylphloroglucinaldehyd durch Abspaltung von Ameisensäure entstehende *3,3,5,5,3',3',5',5'-Oktomethyl-2,4,2',4',6'-pentaketo-6-oxytetrahydrophenylhexahydro-*

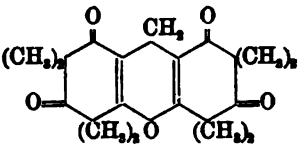
phenylidenmethan = III. (Rest  H_2 = Dihydrophenylidenmethan). Wahrscheinlich reagiert dabei 1 Mol. Aldehyd als Tetrahydro-, das andere als Hexahydroderivat:



$+ CH_2O_2$.

Die Konstitution dieser Verb. folgt aus der Synthese aus Tetramethylphloroglucinaldehyd und Tetramethylphloroglucin und aus der Spaltung in diese Prodd. Durch Reduktion erhält man *3,3,5,5,3',3',5',5'-Oktomethyl-2,4,2',4'-tetraketo-6,6'-dioxyoktohydrodiphenylmethan* (IV.), das mit konz. H_2SO_4 oder Essigsäureanhydrid und Na-Acetat unter H_2O-Abspaltung *2,2,4,4,5,5,7,7-Oktomethyl-1,3,6,8-tetraketooktohydroxanthen* (V.) liefert.

IV. 

V. 

I. Über Tetramethylphloroglucinaldehyd (von **P. Rona**). Durch längeres Kochen von Mono-, besser Dimethylphloroglucinaldehyd mit methylalkoh. KOH und CH_3J, Abdestillieren des Methylalkohols, Behandeln des Rückstandes mit W. und Ä. und Zusatz von HCl zu wss. Lsg. entsteht Tetramethylphloroglucinaldehyd, $C_{11}H_{14}O_4$ (I.); Säulen (aus Ä.) oder farblose, rechteckige Plättchen (aus Methylalkohol), F. 70—71°; ll. in Bzl., weniger leicht in A. und Methylalkohol. Läfst sich mit KOH titrieren; die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ kirschrot und ist mit HCl-Gas nicht esterifizierbar. — $KC_{11}H_{13}O_4$: farblose Kristalle (aus verd. A.); wird durch CO_2 nicht zers.; die wss. Lsg. bleibt beim Kochen mit KOH farblos. Gibt mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. glänzende Schüppchen, die bei 100° unter Gasentw. schm. und beim Erwärmen mit A. oder Bzl. unter CO_2-Entw. die Verb. $C_{21}H_{26}O_6$ (s. unten) liefern. — *Oxim*, $C_{11}H_{15}O_4N$ = $C_6O_2(CH_3)_4(OH)CH{=}NOH$, aus Tetramethylphloroglucinaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin u. KOH; weifse Nadeln (aus Essigester), l. in Ä.; beginnt sich bei 189° zu zers. und ist bei 196° zu einer dunkelgelben M. geschm. — *Cumarin*, $C_{13}H_{14}O_4$ (II.), entsteht aus Tetramethylphloroglucinaldehyd, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat bei 160—180° oder durch Kochen des Aldehyds mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; Kristalle (aus Methylalkohol), F. 205—208°. — Mit Diazomethan gibt Tetramethylphloroglucinaldehyd den *Methyläther*, $C_{11}H_{13}O_3(OCH_3)$; Kriställchen (aus A.), F. 100°.

Die bei der Darst. des Tetramethylphloroglucinaldehyds erhaltene ätherische Lsg. enthält das Kondensationsprod. III. Dieses entsteht auch aus dem K-Salz des Aldehyds mit Dimethylsulfat, aus dem Aldehyd mit wss. Methylalkohol oder mit wss. Methylalkohol und Dimethylsulfat, ferner durch Kochen des Aldehyds mit W.

II. Über ein Kondensationsprod. des Tetramethylphloroglucinaldehyds (von **Wilhelm Reismann**). Das Kondensationsprod. $C_{21}H_{26}O_6$ (III.) bildet Nädelchen (aus Chl.-PAe.), F. 217°; sll. in Bzl. u. Chlf., l. in Methylalkohol; l. in Alkali mit intensiv gelber Farbe. Mit Diazomethan in Ä. entsteht der *Methyläther*, $C_{21}H_{25}O_5(OCH_3)$; farblose Kristalle (aus A.), F. 163—164°; gibt mit Hydroxyl-

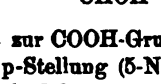
aminchlorhydrat bei Ggw. von Na-Bicarbonat oder Na-Methylat eine N-haltige Verb. vom F. 182°; mit Na-Acetat und sd. Essigsäureanhydrid entsteht die Verb. $C_{21}H_{26}O_5$, ebenso mit konz. H_2SO_4; durch wss. Alkali und Methylalkohol erfolgt Verseifung und Spaltung. — Beim Eindampfen der alkal. Lsg. der Verb. $C_{21}H_{26}O_5$ spaltet sie sich in das K-Salz des Tetramethylphloroglucinaldehyds u. Tetramethylphloroglucin; umgekehrt läfst sie sich durch Kochen gleicher Moleküle Aldehyd u. Tetramethylphloroglucin mit W. und etwas HCl synthetisieren. — Mit Zn-Staub in alkal. Lsg. entsteht die Verb. $C_{21}H_{28}O_6$ (IV.), die man auch durch Erwärmen von Tetramethylphloroglucin mit Formaldehyd und H_2SO_4 auf 40°, mit Formaldehyd und KOH oder mit wss. Formaldehyd erhält; Nädelchen (aus Bzl.-Methylalkohol), F. 173°; wl. in Methylalkohol; gibt mit Diazomethan in Ä. den *Äther* $C_{21}H_{26}O_4 \cdot (OCH_3)_2$; Kristalle (aus Ä.); mit HJ entsteht daraus die auch direkt aus dem Reduktionsprod. IV. mit konz. H_2SO_4 oder Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat erhältliche Verb. $C_{21}H_{26}O_5$ (V.); Nädelchen (aus A.), F. 190°.

Bei längerer Behandlung des Dimethylphloroglucinaldehyds mit CH_3J u. KOH entsteht zuweilen als Nebenprod. ein *Methyläther*, $C_{22}H_{28}O_6$ (?); seidenglänzende Nadeln (aus Methylalkohol), wl. in Methylalkohol, F. 173°. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1359—89. 28/11. [13/7.*] 1905.) BLOCH.

Rudolf Wegscheider, *Über die Konstitution der o-Aldehydsäuren in wässeriger Lösung.* Vf. bestimmte mit LUX und SÜSS die *K.* verschiedener o-Aldehydosäuren. ferner den Faktor $f(CH, o)$ für die CHO-Gruppe in o-Stellung, berechnet durch Vergleich mit der *K.* der durch Austausch von CHO gegen H entstehenden S., den Faktor $f(NO_2, m)$ für die in m-Stellung zum Carboxyl nitrierten SS., berechnet durch Vergleich mit der *K.* der durch Austauch von NO_2 gegen H entstehenden S., und das Prod. *ff* der Faktoren der NO_2- und CHO-Gruppe, erhalten durch Vergleich mit den *KK.* jener SS., in denen die NO_2- und die CHO-Gruppe durch H ersetzt sind:

	K.	$f(CHO, o)$	$f(NO_2, m)$	*ff*
Phtalaldehydsäure	0,003 6	0,6	—	—
5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure	0,010 0	0,29	2,8	1,67
3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure	0,000 13	0,0038	0,036	0,022
Opiansäure	0,088 2	10	—	—
Nitroopiansäure	0,000 29	0,0057	0,0033	0,033

Die Aldehydgruppe schwächt also, trotzdem sie im allgemeinen ein negativierender Substituent ist, den Säurecharakter, was sich durch die Annahme erklärt, dafs in wss. Lsg. ein erheblicher Bruchteil der S. als Oxylakton (s. nebensteh. Formel) oder in einer andern, sehr schwach sauren, tautomeren Form vorhanden ist (ausgenommen die Opiansäure). Methoxyl in o- und m-Stellung zum Carboxyl drängt die Oxylaktonform zurück (vgl. Opiansäure u. Phtalaldehydsäure); die zur COOH-Gruppe m-ständige NO_2-Gruppe begünstigt die Oxylaktonform mäfsig in p-Stellung (5-Nitrosäure), sehr stark in o-Stellung zur CHO-Gruppe (3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure, Nitroopiansäure. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1231—34. 28/11. [13/7.*] 1905. Wien. I. chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.



Marston Taylor Bogert u. **William Flowers Hand**, *5-Brom-2-aminobenzoesäure und einige ihrer Derivate.* Vff. haben nach den von ALT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1643) angegebenen Methoden (Bromieren von Acetanthranilsäure u. Oxydation von 5-Brom-o-acettoluid) *5-Bromacetanthranilsäure* dargestellt. Beide Methoden

geben, wie ALT angibt, dieselbe S. Durch kons. HCl wurde die Bromacetanthranilsäure zur *Bromanthranilsäure* verseift. Die Ba-Salze beider SS. wurden eingehend untersucht. Das Ba-Salz der acetylierten S. kristallisiert in 2 Formen, von denen die eine nahezu wasserfrei ist, während die andere $3\frac{1}{2}$—4 Mol. W. enthält. Das Ba-Salz der nicht acetylierten S. ist annähernd wasserfrei. In beiden Fällen wurden zu niedrige Zahlen für den Ba-Gehalt gefunden, da es scheinbar unmöglich ist, unterhalb des Zersetzungspunktes alles W. zu entfernen. Das von ALT beschriebene Ba-Salz der nicht acetylierten S. mit $4H_2O$ wurde nicht erhalten. Aus der Bromacetanthranilsäure wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid das entsprechende *Bromacetanthranil*, und durch Bromieren von Acetanthranilnitril wurde *Bromacetanthranilsäurenitril* dargestellt.

Experimentelles. *5-Bromacetanthranilsäure*, $C_6H_3(CO_2H)^1(NHCOCH_3)^2Br^5$, sechsseitige, mkr. Prismen (aus Eg.), F. 223—224° (korr.), wl. in W., Chlf., Lg., l. in Aceton, Eg., A., ll. in Ä. Ba-Salz, sechsseitige Prismen ($3\frac{1}{2}H_2O$), mkr. Nadeln (wasserfrei). — *5-Bromanthranilsäure*, $C_7H_6O_2NBr$, farblose Kristalle (aus Toluol), F. 219—220° (korr.) bei schnellem Erhitzen. ALT (l. c.) gibt F. 211,5—212° an. Ist wl. in W., Bzl., Lg., Chlf., l. in Aceton, A., Anilin. Gibt beim Einleiten von trocknem HCl in eine absol. äth. Lsg. ein Hydrochlorid, das durch Wasser sehr leicht zers. wird. Ba-Salz, sechsseitige Prismen, wasserfrei, swl. in W. — *5-Bromacetanthranil*, $C_6H_3Br<^{NCOCH_3}_{CO}$, farblose Säulen (aus CCl_4), F. 131° (korr). — *5-Bromacetanthranilsäurenitril*, $C_6H_3(CN)^1(NHCOCH_3)^2Br^5$. B. Acetanthranilnitril wird in W. suspendiert und 5—6 Stdn. lang bei 30° nicht übersteigender Temperatur ein mit Brom beladener Luftstrom durchgeleitet. Sechsseitige Prismen (aus CCl_4), F. 158° (korr.), swl. in W., ll. in A., Aceton, Chlf. Aus den beschriebenen Verbb. wurden Chinazoline dargestellt, über die später berichtet werden soll. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1476—84. Dez. [Okt.] 1905. Columbia Univ. and Mississippi Agr. and Mechanical Coll.) ALEXANDER.

Arthur Michael, *Der Verlauf der Claisenschen Zimtsäuresynthese. Herren Störmer und Kippe zur Erwiderung.* STÖRMER und KIPPE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3032; C. **1905**. II. 1251) haben dem Vf. (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2523; C. **1905**. II. 823) eine falsche Auffassung untergeschoben; ihre Auffassung wurde vom Vf. nicht angefochten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4137. 29/12. [11/12.] 1905.) BLOCH.

Alb. Vesterberg, *Zur Kenntnis der Coniferenharzsäuren V.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3331; **19**. 2167; **20**. 3248; **36**. 4200; C. **1904**. I. 288.) Aus der „Pimarsäure" im älteren Sinne konnte der Vf. in seinen früheren Unterss. die Dextro- und die Lävopimarsäure isolieren, die aber nur einen geringen Teil der Bestandteile der „Pimarsäure" ausmachen. Die Hauptmenge der „Pimarsäure" scheint nach neueren Verss. des Vfs. aus *Abiëtinsäure* zu bestehen. — Zum *Nachweis der Pimarsäuren und der Abiëtinsäure* in Harzen, sowie zur relativen Gehaltsbest. der „Pimarsäure" an *Dextro-*, bezw. *Lävopimarsäure* bediente sich der Vf. des von DIETERICH und DOCCOMMUN (Chem.-Ztg. **1885**. 1591) angegebenen Verf., nach welchem die „Pimarsäure" (aus Galipot) mit h. NH_3 ein in Nadeln kristallisierendes, saures NH_4-Salz, die Abiëtinsäure (aus amerikanischem Kolophonium) eine Gallerte gibt. Die Rk. beruht auf der Schwerlöslichkeit der NH_4-Salze der reinen Dextro-, bezw. Lävopimarsäure; sie versagt bei Ggw. von Abiëtinsäure, da in diesem Falle die SS. in verd. NH_3 ll. sind. — Durch Digerieren von *Bordeauxkolophonium* (MACH, Monatshefte f. Chemie **14**. 186; **15**. 640; C. **93**. II. 205; **95**. I. 431) mit 70—80 %ig. A. wurde

ein Kristallmehl erhalten, das gröfstenteils aus *Abiëtinsäure* bestand. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus ca. 85 %ig. A. wurden die Pimarsäuren so weit angereichert, dafs die *Dextropimarsäure* (F. 207—208°) (vergl. dazu TSCHIRCH, BRÜNIG, Arch. der Pharm. **238**. 623. 636; C. **1900**. II. 1270) nachgewiesen werden konnte. — *Zur Darst. der Dextropimarsäure* wurde die wie oben gewonnene Rohsäure in einem geringen Überschufs warmer, 2 %ig. NaOH gel., und die abfiltrierten Salze sorgfältig von der Mutterlauge befreit, da in Ggw. gröfserer Mengen Abiëtinsäure die Na-Salze der Pimarsäuren nicht kristallisieren. Nach dem Umkristallisieren der Na-Salze aus h., schwach NaOH-haltigem W. wurden diese durch HCl zers. u. die freie S. aus A. oder Eg. umkristallisiert. — Mittels der NH_3-Probe und nach dem angegebenen Verf. wies der Vf. das *V.* von Dextropimarsäure in dem *Harzbalsam von Pinus silvestris* nach. — In dem Harze von Abies excelsa ist das V. von Pimarsäuren nach der NH_3-Probe wahrscheinlich. Die von KLASON und KÖHLER (Arkiv för Kemi **3**) aus diesem Harze gewonnene *α*-Kolophonsäure kann nach neueren kristallographischen Unterss. nicht mit der Linksform der Dextropimarsäure identisch sein. Schliefslich hat der Vf. aus diesem Harze noch Abiëtinsäure isolieren können (vergl. dazu DOCCOMMUN l. c. und TSCHIRCH, BRÜNIG l. c.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4125—32. 29/12. [1/12.] 1905. Ultuna. Upsala.) SCHMIDT.

Robert Howson Pickard und **Allen Neville**, *Optisch-aktive reduzierte Naphtoesäuren. I. Teil. d-Δ^3-(oder 3)-Dihydro-1-naphtoesäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 241.) *l-Menthylaminsalz der r-Δ^3-(oder 3)-Dihydro-1-naphtoesäure.* Weifses Pulver. F. 138—139°, unl. in W., ll. in A. $[\alpha]_D$ ca. —25°. Liefert durch mehrmalige Umkristallisation aus Essigester mit wenig Eg. das *l-Menthylaminsalz der d-Säure.* Prismatische Nadeln. F. 150°. $[\alpha]_D = +75{,}06°$ (0,4280 g in 25 ccm A.). *d-Δ^3-(oder 3)-Dihydro-1-naphtoesäure*, $C_{11}H_{10}O_2$. Farblose Nadeln. F. 103°. $[\alpha]_D = +212{,}9°$ (0,3299 g in 19,9 ccm Chlf.) $+177{,}98°$ (0,4787 g in 20 ccm Bzl.). — Na-Salz, $C_{11}H_9O_2Na$. Nadeln aus der alkoh. Lsg. der S. mit Natriumäthylatlsg., sll. in W., unl. in A. F. über 250°. Ag-, Cu-, Cd-, Zn- und Hg-Salze unl. in W. *Methylester.* Aus dem Ag-Salz mit CH_3J. Fl. Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin bei 160° das *p-Toluidid*, $C_{18}H_{17}ON$. Blättchen aus A. F. 204°. $[\alpha]_D = +15{,}08°$ (0,1989 g in 20 ccm Chlf.). (J. Chem. Soc. London **87**. 1763—68. Dezember 1905. Blackburn. Techn. School u. Chelmsford. County Lab.) POSNER.

H. Thierfelder, *Phrenosin und Cerebron.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung von POSNER und GIES (The Journ. of Biolog. Chemistry **1**. 59), das vom Vf. dargestellte *Cerebron* wäre mit dem *Phrenosin* von THUDICHUM identisch. Das Cerebron zeigt eine andere Zus. und einen anderen chemischen Aufbau, als THUDICHUM für das Cerebron angegeben hat. Aufserdem harren noch die Angaben dieses Forschers der Bestätigung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 518—22. 6/1. [19/12. 1905.].) RONA.

L. d'Andiran, *Über Isohämateïn, einen braunen Farbstoff aus Campechenholz, und seine Anwendung im Zeugdruck.* Der Campecheholzextrakt enthält Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$, dessen Oxydationsprod. Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, sowie harzige und sirupöse Farbstoffe. Die Firma ALPH. HUILLARD & Co. in Suresnes stellt das Hämateïn im Zustande fast völliger Reinheit her; es bildet graue, perlmutterglänzende Flitter und ist in reinem W. auch in der Wärme swl. Wie nun HUMMEL und PERKIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2573, gezeigt haben, verwandelt sich das Hämateïn beim Auflösen in H_2SO_4 unter W.-Abgabe in ein orangebraunes, kristallinisches Prod. der Zus. $C_{16}H_{11}O_6(SO_4H)$, welches *Isohämateïn* genannt wird. Dieses Salz ist in W. wl., bei längerem Auswaschen geht es in das ebenfalls swl.,

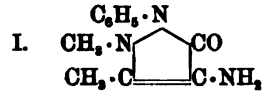
basische Salz $C_{16}H_{12}O_6 + C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$ über. Die tinktoriellen Eigenschaften des Isohämateins sind ganz abweichend von denjenigen des Hämateins; es liefert mit Fe ein Schwarzbraun, mit Al ein Ziegelrot, mit Sn ein schmutziges Rot, mit Cr ein intensives Dunkelbraun; im Druck war es wegen mangelnder Löslichkeit bisher nicht verwendbar. Vf. erwärmte nun eine 15 %ig. Paste von Isohämateïn mit 5—10 % Natriumdisulfit von 36° und etwas Natriumacetat und erhielt so ein vollständig l. Prod., welches zum Druck gut geeignet ist. Als Beize verwendet man am besten essigsaures Chrom u. etwas essigsauren Kalk. Man erhält so eine tiefbraune Farbe, welche beim Dämpfen und der nachfolgenden Behandlung nicht ins Weifse geht. Auch durchdringt die Farbe das Gewebe gut und ist beständig gegen Seife, Licht, Luft, Strafsenschmutz etc.; die Echtheit des Isohämateïns ist gröfser als diejenige des Hämateïns. Das Isohämateïn kann mit allen Chromfarben gemischt werden; auch läfst es sich in üblicher Weise ätzen.

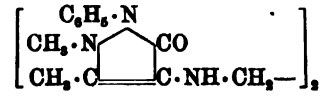
Auch das von HUMMEL und PERKIN (l. c.) dargestellte *Isobrasilein* kann durch Disulfit l. gemacht werden; es liefert beim Druck auf Chrom ein Granat. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 75. 385—88. Nov. [25/10.*] 1905.) PRAGER.

W. Dieckmann und **Ludwig Beck**, *Über Farbstoffe aus Furfurol.* Im Anschlufs an frühere Verss. DIECKMANNs über den Chlorglutaconaldehyd sind die Vff. bezüglich der *Einwirkungsprodd. von Arylaminen und deren Salzen auf Furfurol* zur selben Auffassung gelangt, wie ZINCKE und MÜHLHAUSEN (S. 48). In Ergänzung des von letzteren bereits Mitgeteilten geben Vff. an, dafs bei der Spaltung der Furforolfarbstoffe (auch der aus β-Oxypyridin gewonnenen) mit A. + HCl sich nur Spuren *Furfurol* bilden, während dieser Aldehyd in etwas reichlicherer Menge bei der Zerlegung des Dimethylanilids auftritt. — Die Aminogruppe des *Mesidins*, $C_6H_2(CH_3)_3^{1,3,5}(NH_2)^2$, reagiert (wohl infolge sterischer Hinderung) mit Furfurol langsamer als andere Arylamine. — Das aus Furfurol mit Anilin + Anilinbromhydrat, wie auch das aus β-Oxypyridin mit Anilin und Bromcyan gewonnene *Oxyglutaconaldehyddianilidbromhydrat*, $C_{17}H_{16}ON_2 \cdot HBr + H_2O$, schm. bei 166° unter Zers. — Beim Kochen mit A. + HCl lieferte das analoge Chlorhydrat *N-Phenyl-β-oxypyridiniumchlorid*, $C_{11}H_{10}ONCl$, das, über sein $HgCl_2$-Doppelsalz gereinigt, bei 210° unter Zers. schm. — Der gleiche Körper entstand bei der Spaltung des aus β-Oxypyridin, Bromcyan und Anilin synthetisierten Bromids mit HCl + A., wenn man das erhaltene Phenyloxypyridiniumsalz in das wl. Ferrocyanid umwandelte und letzteres mit $CuCl_2$ behandelte. — Pikrat. Gelbe Nädelchen aus viel W. oder A.; F. 218—221° unter Zers. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{10}ONCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln aus W.; F. 199° unter Zers. — *Oxyglutaconaldehyddi-p-chloranilidchlorhydrat*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot Cl, HCl$, aus Furfurol, p-Chloranilin u. dessen Chlorhydrat, ist schwerer l. als das Anilinderivat, gleicht diesem aber in Aussehen und Verhalten. F. 167° unter Zers., enthält vakuumtrocken 1 Mol. H_2O, welches es beim Erhitzen in der Luftleere auf 50—60° abgibt. — *N-p-Chlorphenyl-β-oxypyridiniumchlorid*, $HO \cdot C_5H_4N(C_6H_4Cl) \cdot Cl$, wurde wie das Phenylanaloge dargestellt; Nadeln aus W.; F. 221° unter Zers. — Pt-Salz, $(C_{11}H_9ONCl_2)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln aus viel W.; F. 217° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4122—25. 29/12. [1/12.] 1905. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

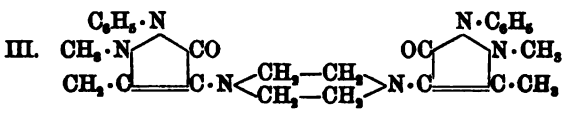
Max Luft, *Über einige synthetische Basen aus 4-Aminoantipyrin.* Läfst man auf diese Verb. (I.) bei 100° *Äthylenbromid* in alkoh. Lsg. einwirken, so entsteht ein Gemisch von Bromhydraten der Basen II. u. III., während mit überschüssigem $C_2H_4Br_2$ bei 120—130° das Piperazinderivat (III.) zum Hauptprod. wird. Das mit 20 %ig. NaOH langsam übersättigte Gemisch scheidet beim Abkühlen die schwerer l. Verb. III. ab, während W. aus dem Filtrat das *N,N'-Antipyryläthylendiamin*

(*Äthylenbis-4-aminoantipyrin*) (II.) als gelbes Öl fällt, das, mit h. W. gewaschen und in Chlf. aufgenommen, nunmehr von Ä. als flockiges Pulver abgeschieden wird. Nach mehrfachem Umlösen aus Chlf. + Ä. schmilzt die hygroskopische, CO_2 an-

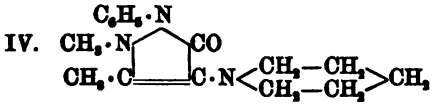


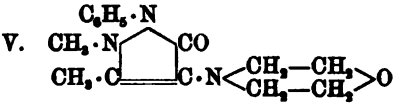


ziehende M. bei 54°. — Pt-Salz, $C_{24}H_{28}O_2N_6 \cdot H_2PtCl_6$. Orangegelbe, sich an der Luft dunkel färbende Nädelchen; F. 206—208° unter Zers.; l. in W., wl. in A. — Pikrat. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 182°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Weifs; zers. sich bei 70—72°; unl. in W. — Bei weiterer Einw. von Äthylenbromid auf II. entsteht *N,N'-Diantipyryldiäthylendiamin* (*N,N'-Bisantipyryl-4-piperasin*) (III.); rhombische Täfelchen, bezw. bei langsamer Kristallisation Nadeln aus viel A.; F. 262°; swl.; sehr beständig gegen Alkalien. — Chlorhydrat, $C_{28}H_{30}O_2N_6 \cdot 2HCl$. Nadeln; F. 248°; wl. in W., l. in A. — Bromhydrat; F. 237°; ll. in A., wl. in Wasser. — Pt-Salz, $C_{28}H_{30}O_2N_6 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Nädelchen; färbt sich schon unterhalb 100° grau und zersetzt sich gegen 145°. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Weifser Nd.; F. 231°. — *N-Antipyryl-4-piperidin* (IV.) entsteht bei



1-stünd. Erhitzen von 4-Aminoantipyrin mit *1,5-Dibrompentan* (v. BRAUN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3210; **38**. 2336; C. **1904**. II. 1238; **1905**. II. 493) auf 100° zu 80% der Theorie. Piperidinartig riechende Nadeln aus Ä.; F. 144°; l. in A., Ä., Bzl., verd. SS.; beständig gegen Alkalien; das Chlorhydrat ist zerfliefslich. — Jodhydrat, $C_{16}H_{21}ON_3 \cdot HJ$. Gelbe, in A. wl. Nadeln, die, mit Chlf. und Ä. gewaschen, bei 215° unter Gasentw. schm. — Pikrat. Gelbe Prismen aus Ä.; F. 198° unter Zers. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{21}ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Täfelchen; F. 208—210° unter Zers.; fast unl. in W. und A. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Rhombische Tafeln; F. 204° unter Zers.; l. in W., wl. in k. A. — *Jodmethylat*, bei 100° dargestellt. Gelbe M.; F. 204°; l. in A., unl. in Ä.; zers. sich beim Erwärmen mit W. — *N-Antipyryl-4-tetrahydro-p-oxasin*(*-morpholin*) (V.) bildet sich bei der Einw. von *Äthylenbromhydrin* oder

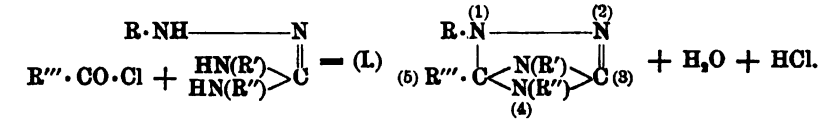




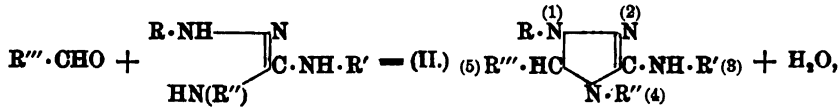
Äthylenoxyd auf die Base I. und Behandeln des nicht einheitlichen und nicht zu reinigenden Prod. mit wasserentziehenden Mitteln. Zur *Darst.* der neuen Verb. läfst man am besten 9 g 4-Aminoantipyrin mit 5 g Äthylenoxyd u. 1 g W. im Rohr 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, erhitzt dann 14 Stdn. auf 60° und behandelt die gelbe, ölige M. schliefslich 6 Stunden mit 5 Tln. 50%ig. H_2SO_4 bei 125—135°. Übersättigt man dann unter Kühlung mit starker KOH und schüttelt mit Ä., so geht nur das Antipyrylmorpholin in Lsg. Rosettenartige, aromatisch riechende Nadeln aus Ä.; F. 157°; l. in Ä., A., Bzl., verd. SS. — Pikrat, $C_{15}H_{19}O_2N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln aus A., Ä.; F. 172°; l. in W., wl. in A. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Kristallin., in A. und h. W. l. M.; F. 201° unter Zers. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{19}O_2N_3 \cdot CH_3J$, durch 3-stünd. Kochen der Base mit Methylalkohol und CH_3J gewonnen; Nädelchen; F. 134°; l. in A., zers. sich beim Erhitzen mit W. — Bisantipyrylpiperasin u. Antipyrylpiperidin sind auf ihre *antipyretische Wirksamkeit* geprüft worden; die toxische Dosis ist bei beiden etwa die gleiche wie beim Antipyrin; das Antipyrylpiperidin ist aber schon in kleineren Gaben wirksam als Antipyrin. (Ber. Dtsch.

chem. Ges. **38**. 4044—49. 29/12. [1/12.] 1905. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

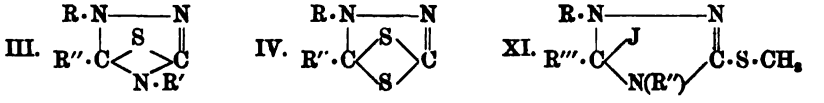
M. Busch u. Gust. Mehrtens, *Über Endiminotriazole.* (II. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 856; C. **1905**. I. 880.) Die Kondensationsrk. zwischen Triphenylguanidin und Ameisensäure, die zur Gewinnung des für die gravimetrische HNO_3-Best. gut brauchbaren 1,4-Diphenylendanilodihydrotriazols (des sogenannten *„Nitrons"*, vgl. BUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 861; C. **1905**. I. 900) geführt hatte, liefs sich durch Verwendung anderer Triarylaminoguanidine verallgemeinern, versagte aber, als versucht wurde, die homologen Fettsäuren oder auch die Benzoesäure in gleicher Weise wie die Ameisensäure zu verwenden. Da jedoch festgestellt werden konnte, dafs die *Säurechloride* weit leichter mit den Aminoguanidinen reagieren, gelang die gewünschte Umsetzung durch Einwirkenlassen von PCl_5 auf ein Gemisch von Carbonsäure und Triarylaminoguanidin:



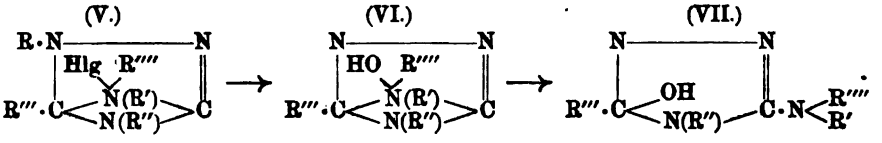
Die Tendenz zur B. dieser eigenartigen Triazolderivate mit Brückenbindung kommt auch in der folgenden neuen Synthese zum Ausdruck: Triarylaminoguanidine vereinigen sich leicht mit *Aldehyden* zu 1,4,5-Trialkyl-3-alkylaminodihydrotriazolen:



die von Mineralsäuren zwar wieder in die Komponenten gespalten werden, aber mit oxydierenden Agenzien die viel beständigeren Endiminotriazole ergeben. Dieser Vorgang erinnert an die Kondensation zwischen Aldehyden u. β-Thiosemicarbaziden zu Endothiotriazolen (III.) und an die B. der Endothiothiobiazoline (IV.) aus Thio-

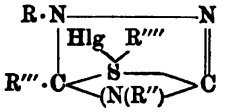


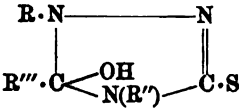
biazolindisulfiden (BUSCH, J. f. pr. Chem. [2] **67**. 201; C. **1903**. I. 1258). — Die Endiminotriazole nehmen leicht 1 Mol. Alkyljodid auf; hierbei tritt keine Sprengung der Brückenbindung ein, sondern es entstehen unter Anlagerung von Alk.Hlg an die Endimino-, bezw. die 4-*N*-Alkylgruppe quartäre Ammoniumsalze (V.), die sich unter weitgehender Dissociation in W. mit neutraler Rk. lösen. Die zugehörigen Ammoniumhydroxyde (VI.) sind für sich kaum existenzfähig und gehen rasch in die isomeren Carbinole (VII.) über:

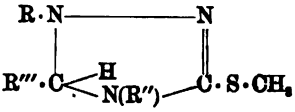


Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch die *Jodalkylate der Endothiotriazole* und *-thiobiazoline;* erstere sind ihrem ganzen Charakter nach zweifellos Sulfoniumsalze (VIII.), die bei Zusatz von Alkali in Carbinolbasen vom Typus IX. über-

gehen. Die früher beobachtete B. dieser Jodalkylate bei der Einw. von Jod auf Triazolthioäther (X.) erklärt die neue Formel VIII. in ebenso einfacher Weise wie

VIII. 

IX. 

X. 

die frühere Formel (XI.). — Bezüglich der Endothiothiobiazolinjodalkylate läfst sich die Konstitutionsfrage nicht mit gleicher Sicherheit entscheiden, da diese Verbb. schon beim Lösen in verd. Alkali partielle hydrolytische Spaltung in die Carbonsäure, R″·COOH, und den Dithiocarbazinsäureester, R·NH·NH·CS·S·R‴, erleiden. — Durch heifse Alkalien werden allerdings auch die Endiminotriazoljodalkylate tiefergreifend verändert: neben KJ und dem Salz R″·COOK entsteht hierbei ein alkyliertes Guanidin, R·NH·N : C(NH·R″)·N(R′)·R‴, das leicht oxydabel ist und alsbald zum gröfsten Teil in die Azoverb., R·N : N·C(: N·R″)·N(R′)·R‴, übergeht.

1,4-Diphenyl-3-anilinodihydrotriazol, $(C_6H_5)_2C_2N_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$, bildet sich fast quantitativ, wenn man *Triphenylaminoguanidin* in A. suspendiert u. nach Zusatz 40%ig. *Formaldehydlsg.* kocht, bis die zunächst rötlich gefärbte Lsg. hellgelb geworden ist; derbe Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 128°; sll. in Chlf.; ll. in Ä., Bzl.; zll. in h. A.; spaltet beim Erwärmen in verd. H_2SO_4 Formaldehyd ab. — Wird von konz. $FeCl_3$-Lsg. recht glatt zum Chlorhydrat des *1,4-Diphenyl-3-endanilinodihydrotriazols* oxydiert. Aus der Lsg. kann man die freie Base, das „*Nitron*", mit NH_3 abscheiden und mittels Chlf. aus dem gleichzeitig entstehenden eisenhaltigen Nd. extrahieren. Da letztere Operation bei Verarbeitung gröfserer Mengen jedoch sehr lästig ist, bedient man sich in diesem Fall besser der salpetrigen S. als Oxydationsmittel und versetzt die alkoh.-essigsaure Lsg. des Diphenylanilinodihydrotriazols so lange mit wss. Nitritlsg., bis die einfallenden Tropfen keine (vorübergehende) Blauviolettfärbung mehr erzeugen. — Die Verdünnungsgrade, bis zu welchen *Salpetersäure* noch durch Nitron nachweisbar ist, liegens übrigens erheblich tiefer, als früher angegeben wurde: eine Lsg., die im ccm nur 0,000 0075 g HNO_3 enthält, gibt mit 5—6 Tropfen 10%ig. Nitronacetatlsg. — allerdings erst nach 5 Stdn. — noch einen deutlichen Nd. von Nitronnitrat. — An Schwerlöslichkeit wird letzteres Salz von dem Pikrat, $C_{36}H_{19}O_7N_7$, sogar noch erheblich übertroffen; man hat demnach im Nitron gleichzeitig ein vorzügliches Reagens auf Spuren von *Pikrinsäure*. — Nitronpikrat. Citronengelbes, mikrokristallinisches Pulver, bezw. zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus W.; sintert bei 255°, schm. bei 257—258°. — Ein Nitrondichlorhydrat, $C_{20}H_{16}N_4 \cdot 2HCl$, kann man aus der HCl-gesättigten, alkoh. Lsg. der Base durch Ä. in Blättern fällen, die sich gegen 160° unter HCl-Entw. trüben und etwas höher als das schon bekannte einsäurige Salz schm.; ll. in A.; zwl. in W. — *Nitronjodmethylat*, $C_{21}H_{19}N_4J$, durch Erhitzen der Komponenten unter Hg-Verschlufs erhalten; gelbliche Tafeln aus A., glasglänzende Nadeln aus ziemlich viel W.; F. 211°, bezw. 213°; Leitfähigkeit bei 25°: $\mu_{272} = 85$. — Fügt man zur wss., mit Phenolphtalein versetzten Lsg. des quartären Ammoniumsalzes $^1/_{10}$-n. NaOH, so ist auch nicht vorübergehend alkal. Rk. zu beobachten; in 50%ig. A. läfst sich dagegen, infolge der geringeren Dissociation, die Umlagerung der zunächst entstehenden Ammoniumbase zum Carbinol gut verfolgen: die sich einstellende alkal. Rk. braucht je nach der Temperatur der Lsg. wenige Sekunden oder aber mehrere Minuten bis zum Verschwinden. — Setzt man NaOH zu einer stark alkoh. Lsg. des Jodids, so färbt sich die Fl. orange und dann braunrot, und schliefslich fällt auf Wasserzusatz ein rotes Öl aus. In äth. Lsg. wird dieses teilweise oxydierte Prod. von

H_2S zum *Methyldiphenylanilinoguanidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, reduziert. Nadelbüschel aus Bzl.-Lg.; F. 96—97°; ll. in Bzl., Ä., schwerer in A.; letztere Lsg. rötet sich leicht unter B. der *Azoverb.*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. — Das schon erwähnte Carbinol, die *pseudo*-Base *1,4-Diphenyl-3-methylanilido-5-oxydihydrotriazol*, $(C_6H_5)_2C_2HN_3(OH) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, erhält man am besten durch Zufügen von NH_3 zu einer verd., k., wss. Lsg. des quartären Jodids und Behandeln des noch jodhaltigen Nd. mit verd. Essigsäure, wobei nun das Carbinol in Lsg. geht. Gelbliches Pulver; erweicht oberhalb 65° und schm. dann zu einem gelben Öl, das nur bei tiefer Temperatur fest zu erhalten ist; ll. in A., Bzl., Ä.; unl. in W.; liefert mit HJ das quartäre Jodid zurück. — *Salze des Carbinols:* Nitrat, $C_{21}H_{19}N_4 \cdot NO_3$. Flache Nadeln aus W.; F. 160°. — Pikrat, $C_{21}H_{19}N_4 \cdot C_6H_2O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A. oder viel W.; F. 193°. — *Nitronbenzylchlorid*, vierseitige, dicke Tafeln der Zus. $C_{27}H_{22}N_4Cl + H_2O$ aus A. + Ä.; sintert gegen 180° und ist bei 210° geschm.; wird im Xylolbad langsam wasserfrei; ll. in A.; in h. W. mit neutraler Rk. l.; Leitfähigkeit bei 25°: $\mu_{10} = 60$. — Chlorhydrat, $C_{27}H_{23}N_4Cl \cdot HCl$. Nadeln; erweicht oberhalb 150°, schm. bei 160° unter HCl-Entw.; ll. in A. und W. mit saurer Rk. — Nitronbenzylnitrat, $C_{27}H_{23}N_4 \cdot NO_3$, aus der wss. Lsg. des Chlorids + Salpeter; Nädelchen; F. 209°, lebhafte Zers. wenige Grade höher; in viel sd. W. mit neutraler Rk. l. — Aus der wss. Lsg. des Chlorids fällt $^1/_{10}$-n. KOH oder Ammoniak auch bei 0° direkt das entsprechende Carbinol *1,4-Diphenyl-3-bensylanilino-4-oxydihydrotriazol*, $(C_6H_5)_2C_2HN_3(OH) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus; kurze, vierseitige Säulen aus A.; F. 153°; wl. in Ä.; sl. in h. A., Bzl.; liefert mit alkoh. HCl langsam das quartäre Chlorid zurück, das durch Ä. als Kristallbrei oder dickfl. Öl gefällt wird. Löste man das Öl in A. u. gab Ä. hinzu, so schieden sich Blättchen ab, die ein Gemisch des Chlorbenzylats mit dessen Chlorhydrat darstellten. — Stärkeres Alkali spaltet das Nitronchlorbenzylat in *Anisensäure* u. *Diphenylbensylanilinoguanidin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, das jedoch teils oxydiert, teils verharzt ist, sich aber in Bzl. mit H_2S reinigen läßt. Zu Drusen vereinigte Nädelchen aus Bzl. + Lg.; schm. bei 153° zu einem roten Öl; auch an der Luft erfolgt baldige Oxydation zum *Asokörper*, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — Das dem Chlorid entsprechende Cyanid war nicht zu erhalten, da mit KCN-Lsg. ebenfalls das Carbinol entstand.

Die Kondensation des Triphenylaminoguanidins mit *Acetaldehyd* ergab *5-Methyl-1,4-diphenyl-3-anilinodihydrotriazol*, $C_{21}H_{20}N_4$; Blättchen aus wenig A.; F. 131°; sll. in Chlf., ll. in Bzl., Ä., schwerer in A. — Wurde in alkoh.-essigsaurer Lsg. mit Nitrit zum *5-Methyl-1,4-diphenyl-3-endanilodihydrotriazol*, $C_{21}H_{18}N_4$, oxydiert; gelbliche, moosartig verzweigte Nädelchen aus sd., essigsaurer Lsg. + NH_3, bezw. bräunliche, stark glänzende Kriställchen aus Methylalkohol; F. 245—246°; swl. in Ä., A., Bzl., etwas leichter in sd. Aceton, Methylalkohol und Chlf.; Chlorhydrat, Acetat und Sulfat sind ll.; auch das Nitrat ist relativ löslich, da es aus einer Salpeterlsg. 1 : 200 nicht mehr ausfällt. — Pt-Salz, $(C_{21}H_{18}N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Mikrokristallin., in W. fast unl. Blättchen; schm. unscharf bei 180—181°. — Das Methylnitron unterscheidet sich von der Stammbase auffallend durch das Fehlen der intensiv gelben Färbung, wird aber, ganz analog dem Nitron, in alkoh.-alkal. Lsg. leicht in Essigsäure und Triphenylaminoguanidin gespalten. — Leichter als nach dem angegebenen Verf. erhält man es durch 1-stdg. Erwärmen des Aminoguanidins mit *Acetylchlorid*, Verdünnen mit W., Zufügen von Ammoniumcarbonat, wodurch unverändertes Guanidin gefällt wird, und Übersättigen des Filtrats mit NH_3. — Auf dem gleichen Wege wurde mittels *Propionylchlorid* das *5-Äthyl-1,4-diphenyl-3-endanilodihydrotriazol*, $C_{22}H_{20}N_4$, dargestellt. Bräunliche, langgestreckte, flache Kristalle mit rechtwinklig begrenzten Flächen aus verd. A.; F. 229—230°; kaum l. in Ä., wenig l. in A., etwas leichter in sd. Bzl. u. Chlf.; das Nitrat ist ebenfalls relativ ll.,

da es HNO_2 in der Verdünnung 1 : 500 nicht mehr anzeigt. — *1,4,5-Triphenyl-3-anilinodihydrotriazol*, $C_{26}H_{22}N_4$, entstand bei 10 Min. langem Erhitzen von Triphenylaminoguanidin mit Benzaldehyd auf 150—160° Nadeln aus A.; F. 165°; sll. in Chlf., ll. in Ä., Bzl., erheblich schwerer in A.; beim Erwärmen mit H_2SO_4 tritt Geruch nach Benzaldehyd auf. — Die Oxydation mit Nitrit führte zum *1,4,5-Triphenyl-3-endanilotriazol*, $C_{26}H_{20}N_4$, das jedoch rascher u. ebenfalls mit guter Ausbeute (60—70° des angewandten Guanidins) durch 1-stdg. Erhitzen von Triphenylaminoguanidin mit *Benzoylchlorid* auf 130°, bezw. durch Lösen molekularer Mengen Triphenylaminoguanidin und *Benzoesäure* in $POCl_3$, Zufügen von überschüssigem PCl_5 und Erhitzen bis zum Sieden erhältlich war. Dunkelgelbe, flache Nadeln aus A.; F. 231—232°; ll. in Chlf., w. Bzl., schwerer in A.; wl. in Ä. — *Verb. mit Benzoylchlorid*, $C_{33}H_{25}ON_4Cl$, aus der Chlf.-Lsg. der Komponenten durch Ä. gefällt; leicht zersetzliche Nädelchen; schm. unter Abgabe von $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ unscharf gegen 262°; ll. in Chlf., A.; swl. in Bzl.; wirkt gleich dem Pyridinbenzoylchlorid benzoylierend und liefert mit A. *Benzoesäureäthylester* und mit NH_3 *Benzamid*. — Ähnlich dem Nitron gibt die Phenylbase mit HCl, H_2SO_4 und Essigsäure ll. und mit HNO_3 wl. Salze. — Chlorhydrat, Büschel flacher Nadeln aus A., Ä.; F. 270°. — Nitrat, $C_{26}H_{20}N_4 \cdot HNO_3$. Nädelchen aus W.; schm. oberhalb 270°; aus einer Salpeterlsg. 1 : 20 000 fällt das Acetat noch langsam einen Nd. des Nitrats. — *1,4,5-Triphenyl-3-endanilodihydrotriazoljodmethylat*, $C_{27}H_{23}N_4J$. Nadeln aus wenig A. + Ä.; F. 231°; sll. in Chlf., ll. in A.; swl. in Bzl., sd. W. — Wird von eiskaltem alkoh. Kali in *1,4,5-Triphenyl-3-methylanilino-5-oxydihydrotriazol*, $(C_6H_5)_2C_2N_3(OH) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, umgewandelt; gelbliche, sechsseitige Blättchen aus Chlf.-PAe.; F. 158°; ll. in Chlf., zll. in A., wl. in Ä. — Chlorhydrat, $C_{27}H_{23}N_4Cl$. Zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen; F. oberhalb 265°.

Phenyl-p-tolylanilinoguanidin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus Phenylhydrazin und Carbophenyltolyldiimid, $C_6H_5 \cdot N : C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 858; C. **1905**. I. 881); kugelige Aggregate von Nädelchen aus wenig Bzl. + Lg.; F. 184—185°. — Gab bei der Kondensation mit Formaldehyd *1-Phenyl-4-p-tolyl-3-anilinodihydrotriazol* (bezw. *1,4-Diphenyl-3-p-toluidinodihydrotriazol*), $C_{21}H_{20}N_4$ (Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 148°), dessen Oxydation mit Nitrit zum *1-Phenyl-4-p-tolyl-3-endanilodihydrotriazol* (bezw. *1,4-Diphenyl-3-endotoluidodihydrotriazol*), $C_{21}H_{18}N_4$, führte. Dunkelgelbe Nadeln aus Chlf.-PAe.; F. 210°; zll. in Chlf., wl. in A., Bzl., kaum l. in Ä. — Die meisten Salze dieser u. der folgenden, analogen Basen sind ll. in W.; nur die Nitrate lösen sich wenig, wenn auch nicht ganz so schwer wie Nitronnitrat. — *Diphenyl-p-toluidinoguanidin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Carbodiphenylimid und p-Tolylhydrazin; Nadeln; F. 152°. — Liefert mit Formaldehyd in A. direkt reines *4-Phenyl-1-p-tolyl-3-anilinodihydrotriazol*, $C_{21}H_{20}N_4$; Blättchen; F. 123°; sll. in Bzl., Chlf.; zll. in Ä., sd. A. — Bei der Oxydation mit Nitrit entsteht *4-Phenyl-1-p-tolyl-3-endanilodihydrotriazol*, $C_{21}H_{18}N_4$; verfilzte Nädelchen aus Chlf.-PAe.; F. 222°; zll. in Chlf., sd. A.; kaum l. in Ä. — *1-Phenyl-4-p-tolyl-3-p-toluidinodihydrotriazol*, $C_{22}H_{22}N_4$, aus Anilinodi-p-tolylguanidin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2274) und Formaldehyd; verfilzte Nadeln; F. 132°. — Wurde zum *1-Phenyl-4-p-tolyl-3-endotoluidodihydrotriazol*, $C_{22}H_{20}N_4$, oxydiert; intensiv gelbe, lebhaft glänzende Nadeln; F. 170°; zll. in Chlf., schwerer in Bzl., Aceton; zwl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4049—68. 29/12. [6/12.] 1905. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Siegfried Ruhemann u. Richard William Merriman, *Tetrazolin. III. Teil.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. S. 243.) Tetrazolinchlorhydrat, das durch Abdampfen einer Lsg. der Base in HCl auf dem Wasserbad erhalten worden ist, liefert die gelbe Additionsverb. $(C_2H_4N_4)_2PtCl_4$, zwl. in W. Wird das Chlor-

hydrat dagegen erst aus absol. A. umkristallisiert, so liefert es, obwohl sein F. unverändert 151—152° geblieben ist, das n. orangefarbene Chloroplatinat $(C_9H_4N_4)_2H_2PtCl_6$, das l. in k. W. ist. Die Lsg. in W. scheidet allmählich die gelbe Verb. ab. Die blaue *Verb.* $C_9H_7N_4J_3$ entsteht aus der farblosen Verb. $C_9H_7N_4J$ und Jod in methylalkoh. Lsg. *Benzylidentetrazolin*, $C_9H_8N_4 : CH \cdot C_6H_5$. Aus 2 g Tetrazolin u. 2,6 g Benzaldehyd in absol. A. mit einigen Tropfen Piperidin. Farblose Nadeln aus A., F. 171°, wl. in CS_2, ll. in Chlf. und A. Die Lsg. in verd. HCl wird teilweise hydrolysiert, liefert aber das n. Chloroplatinat $(C_9H_8N_4)_2H_2PtCl_6$. Gelber Nd., unl. in W. *o-Nitrobenzylidentetrazolin*, $C_9H_7N_4 : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Analog aus 1 g Tetrazolin und 1,8 g Aldehyd. Farblose Prismen aus A. F. 121—122°. *m-Nitrobenzylidentetrazolin*, $C_9H_7N_4 : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Farblose Nadeln aus A., F. 225°, swl. in sd. A. *p-Nitrobenzylidentetrazolin*, $C_9H_7N_4 : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Schwach gefärbte Nadeln aus A., F. 245°. — Chloroplatinat, $(C_9H_7O_2N_5)_2,H_2PtCl_6$, hellgelbe Nadeln. *o-Hydroxybenzylidentetrazolin*, $C_9H_8N_4 : CH \cdot C_6H_4OH$. Aus 1,5 g Salicylaldehyd u. 1 g Tetrazolin analog. Farblose Nadeln aus A., F. 204°, ll. in h. Chlf. u. A., farblos l. in verd. HCl, mit gelber Farbe l. in Alkali. $FeCl_3$ gibt mit der alkoh. Lsg. eine purpurrote, bei $FeCl_3$-Überschuſs eine gelbgrüne Färbung. *p-Hydroxybenzylidentetrazolin*, $C_9H_8N_4 : CH \cdot C_6H_4OH$, entsteht analog. Gelbe Nadeln aus A., F. 240°, swl. in k. A. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ Gelbfärbung. *Cinnamylidentetrazolin*, $C_9H_8N_4 : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Aus 1 g Tetrazolin und 1,6 g Zimtaldehyd analog. Farblose Nadeln aus A., F. 187°, unl. in Ä. und CS_2, ll. in Chlf. u. sd. A. *Piperonylidentetrazolin*, $C_9H_8N_4 : CH \cdot C_6H_3O_2CH_2$. Aus 1,8 g Piperonal u. 1 g Tetrazolin. Farblose Pyramiden aus A., F. 185—186°, swl. in sd. A. *Vanillidentetrazolin*, $C_9H_8N_4 : CH \cdot C_6H_3(OCH_3)(OH)$. Aus 1 g Tetrazolin und 1,8 g Vanillin. Hellrosafarbige Prismen aus A., F. 215—216°, swl. in sd. A. $FeCl_3$ gibt gelbgrüne Färbung. *3,4-Dihydroxybenzylidentetrazolin*, $C_9H_8N_4 : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. Aus 1 g Tetrazolin u. 1,7 g Protocatechualdehyd. Gelbe Nadeln aus A. oder Eg. Schwärzt sich bei 250°. F. 259° u. Zers., swl. in h. A. und Eg. Farblos l. in verd. HCl, mit gelber Farbe in Sodalsg. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ tiefgrüne Färbung. *4-Dimethylaminobenzylidentetrazolin*, $C_9H_8N_4 : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Aus 1 g Tetrazolin u. 1,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd. Gelbe Prismen aus A., F. 194—195°, ll. in h. A. *Furfurylidentetrazolin*, $C_9H_8N_4 : CH \cdot C_4H_3O$. Aus 1 g Tetrazolin u. 1,2 g Furfuraldehyd. Hellbraune Nadeln aus A., F. 207°, unl. in CS_2, swl. in Chlf., ll. in sd. A. Chloroplatinat, $(C_7H_6ON_4)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln.

Während Tetrazolin mit $HgCl_2$ die *Additionsverb.* $2C_2H_4N_4, 3HgCl_2$ liefert, gibt *Dimethyltetrazolin* die *Verb.* $C_4H_8N_4, HgCl_2$. Weiſse krist. M., l. in h. W. Dimethyltetrazolin liefert in alkoh. Lsg. das n. Chloroplatinat $(C_4H_8N_4)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Prismen, swl. in k. A. Zers. sich bei 256°. Aus der wss. Lsg. des Chloroplatinats beim Stehen oder aus dem Chlorhydrat, das aus Dimethyltetrazolin durch Eindampfen der salzsauren Lsg. gewonnen ist, entstehen gelbe Prismen der Verb. $(C_4H_8N_4)_2PtCl_4$, unl. in W. Dimethyltetrazolin reagiert nicht mit Aldehyden. (J. Chem. Soc. London **87**. 1768—80. Dezember 1905. Cambridge. GONVILLE and CAIUS College.) POSNER.

Florian Ratz, *Über Nikotin und dessen optisches Drehungsvermögen.* (I. Mitteilung.) Vf. erhält reines *Nikotin* durch wiederholte fraktionierte Dest. der käuflichen Base im Vakuum, Überführung der anscheinend einheitlichen Fraktionen in das $ZnCl_2$-Doppelsalz und Abscheidung der Base mit überschüssigem KOH. Das so erhaltene Prod. hatte $[\alpha]_D^{20} = -169{,}22$, bezw. $-169{,}54$, gegenüber $[\alpha]_D^{20} = -166{,}77$ des nur destillierten Präparats. D^{20}_4. 1,009 24—1,009 25. Die zu niedrige spez. Rotation des gewöhnlichen Nikotins rührt vielleicht von einem variablen Gehalt an unbekannten isomeren Basen oder racemisiertem Nikotin her. — *Chlorzinkdoppelsalz*,

Nikotin·2HCl·$ZnCl_2$ + H_2O, aus Nikotin, konz. wss. HCl und $ZnCl_2$ in A.; l. in ca. 2 Tln. k., 0,1 Tl. sd. W., 4—4⅓ Tln. k., 0,35 Tln. sd. 60%ig. A. (Monatshefte f. Chem. **26**. 1241—52. 28/11. [13/7.*] 1905. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Wl. S. Sadikow, *Untersuchungen über tierische Leimstoffe. IV. Mitteilung. Das Verhalten gegen Salzlösungen und Säure.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 15; C. **1904**. II. 898.) Wird 10- oder 20%ig. wss. Lsg. von käuflicher Gelatine auf dem Wasserbade erwärmt u. mit fein gepulvertem NaCl oder KCl übersättigt, so fallen aus der w. Lsg. gallertartige Fäden aus, die auf dem Boden eine kompakte Gallerte bilden (Salzgel A). Aus der überstehenden, einen Teil der Gelatine (Salzsol) enthaltenden Salzlsg. fällt beim vorsichtigen Ansäuern in der Kälte ein klebriger, fadenziehender, im Überschufs der Säure l. Nd. aus (Säuregel b). Der in der sauren Salzlsg. gel. Teil der Gelatine kann durch schwefelsaure Salze ($MgSO_4$, $[NH_4]_2SO_4$) ausgesalzen werden (Säuresalzsol c). Die Möglichkeit der B. der Bestandteile b u. c aus dem Bestandteil a beim Lösen des letzteren in W. u. nachträglicher Sättigung mit demselben Salz zeigt, dafs a, b u. c keine festen, einzelnen Bestandteile des Glutins sind, sondern nur Stufen eines Umwandlungsprozesses, eines Verseifungsprozesses, die sich bei der Salzsättigung selbst bilden. — In der Kälte in konz. NaCl- oder KCl-Lsg. unl. *Sehnenglutin* bildet bei der Übersättigung mit diesen Salzen in Substanz in der Wärme ebenfalls Salzgel, Säuregel u. Säuresalzsol. Beim Erwärmen ist Sehnenglutin in kalt gesättigter KCl-Lsg. l., ohne beim Abkühlen auszufallen. In der Kälte in 20%ig. $MgSO_4$-Lsg. völlig unl. Glutin löst sich beim Erwärmen in dieser Lsg. auf und kann daraus erst durch Ansäuern vollständig gefällt werden. Diese Umwandlung eines in der einen oder anderen Salzlsg. unl. Glutins in ein Glutin, das in derselben Lsg. l. ist, unter dem Einflufs der Wärme und des Lösungsmittels selbst, kann als ein Ausdruck des Verseifungsprozesses angesehen werden und wird vom Vf. als *Salzinversion des Glutins* bezeichnet. — Aufser dieser Wrkg. des Salzes, als eines katalytischen Agens bei der Verseifung des Glutins mittels W., kann man eine Verb. des Glutins mit den Molekeln des Salzes annehmen. — Ansäuern der Salzlsg. des Glutins ruft eine Fällung hervor; im Überschufs der S. ist der Nd. mehr oder weniger ll., was von der Natur des Salzes u. der S. abhängig ist. Mineralsäuren lösen den einmal gebildeten Nd. leichter als die organischen SS. Das Zusammenwirken von Salzlsg. und S. ist einerseits bedingt durch die Natur des Salzes, andererseits durch die gröfsere oder geringere Löslichkeit der Verb. des Glutins mit dem Salz in der S. Für eine solche Verb. sprechen noch folgende Rkk. Der Nd., hervorgerufen durch S. in der Glutinkochsalzlsg., ist im Überschufs der S. l., erscheint aber beim Erwärmen wieder, um beim Abkühlen zu verschwinden; ein bei Ggw. von wenig S. beständiger Nd. löst sich in NaCl-Lsg. bei Zusatz von wenig A. oder Alkali u. erscheint beim Ansäuern oder beim Abdampfen des A. wieder. — Analog kann man eine Verb. zwischen Glutin u. S. annehmen, die sich auch durch Umsetzung einer Salzlsg. bildet und bei Ggw. von A. l. ist. — Wird wss., abgekühlte, aber noch nicht erstarrte Lsg. des Glutins mit irgend einer S. und darauf mit 2—3 Vol. A. versetzt, so findet keine Fällung des Glutins durch A. statt; es bildet sich eine Verb. (Glutin + S.), die in 70%ig. A. l. ist. — Aus seiner sauren alkoh. Lsg. wird das Glutin mit Alkali gefällt unter Zers. der obigen Verb. — Die angeführten Rkk. des Glutins: 1. Löslichkeit in der gesättigten Salzlsg. in der Kälte oder beim Erwärmen, besonders aber in $MgSO_4$-Lsg., 2. das Ausfallen aus diesen Salzlsgg. beim Ansäuern, 3. Löslichkeit in 70%ig. saurem A., 4. das Ausfallen bei der Neutralisation dieser Lsg. sind nur denjenigen Leimstoffen eigen, die keine Verseifung erlitten haben. Rufen geringe Einflüsse (Einw. von W., Salzen, SS., Alkalien, Wärme) die Verseifung des Glutins hervor, so fallen die genannten Rkk. negativ

aus. — Dieselben Rkk. können auch zur Reinigung des Leimes von verschiedenen Beimengungen angewendet werden, denn sie sind nur den echten Leimstoffen eigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 387—93. 6/1. 1906. [27/10.* 1905.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Inst. f. experim. Medizin.) RONA.

Alide Grutterink und **C. J. Weevers de Graaff**, *Beitrag zur Kenntnis einer kristallinischen Harnalbumose. II.* Über Bereitung u. Kristallisation der in dieser Mitteilung näher beschriebenen Harnalbumose haben Vff. bereits in Ztschr. f. physiol. Ch. **34**. 393; C. **1902**. I. 673) berichtet. Vff. benutzten bei ihren Unterss. stets die kristallisierte Substanz, die in W. swl. ist und so durch wiederholtes Dekantieren mit W. bis auf Spuren von Ammoniumsulfat befreit werden konnte. Vff. glauben daher zu der Annahme berechtigt zu sein, daſs sie mit einer einheitlichen, sehr reinen Substanz gearbeitet haben. — Bei der Pepsinverdauung lieferte diese BENCE-JONESsche Harnalbumose alle bisher bekannten primären und sekundären Verdauungsprodd. Sie spaltete mit Sicherheit Proto- und Heteroalbumose ab, ist demnach den echten Albumosen in Bezug auf Kompliziertheit des Baues übergeordnet, und steht den echten Eiweiſskörper näher — was mit den in jüngster Zeit publizierten Unterss. von ABDERHALDEN und ROSTOSKI über den BENCE-JONESschen Eiweiſskörper (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 125; C. **1905**. II. 1369) übereinstimmt. — Von den Spaltungsprodd. der Albumose wurde nach SPIRO Glykokoll nachgewiesen, in Übereinstimmung mit ABDERHALDEN und ROSTOSKI, die diesen Körper mit der Estermethode nachgewiesen haben. Ferner wurde die Albumose mit H_2SO_4 nach KOSSEL und KUTSCHER hydrolysiert. Die bei 110° getrocknete Substanz enthält 15,65% N, 0,1% Asche (25,10 Basen-N, davon 3,99 im NH_3, 3,26 im Histidin, 9,8 im Arginin, 8,05 im Lysin und 74,88 N in nicht bestimmter Form, alles in % des Gesamt-N). Zus. im Mittel 52,42% C, 6,83% H, 15,66% N, 1,46% S, 23,63% O. Das Verhältnis des leicht abspaltbaren Schwefels zum Gesamt-S ist ca. $^2/_5$. Die Best. des Mol.-Gew. führte vorläufig nicht zum Ziel. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 472—81. 6/1. 1906. [22/11. 1905.] Rotterdam. Chem. Lab. des städt. Krankenhauses.) RONA.

Physiologische Chemie.

Berthelot, *Untersuchungen über die in den humosen Substanzen enthaltenen unlöslichen Kaliverbindungen.* In Fortsetzung früherer Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 433 u. 793; C. **1905**. II. 1282; **1906**. I. 142) hat Vf. das Verhalten von *Holzkohle* studiert, die mit k., bezw. w. verd. Salzsäure ausgezogen war; bei den letzten Unterss. war nur mit W. extrahierte Kohle verwendet worden, nicht, wie dort mitgeteilt, mit HCl behandelte. Der dort angegebene Aschengehalt (1,60 g) dieser Holzkohle bezog sich auf 100, nicht auf 10 g. Die mit k., bezw. h. HCl gewaschene Kohle enthielt, auf organische, aschenfreie Substanz bezogen, 0,15, bezw. 0,12% SiO_2, 0,10, bezw. 0,06% K_2O, 0,36, bezw. 0,31% CaO u. 0,07, bezw. 0,05% Fe_2O_3, Al_2O_3 etc. Die Zus. der organischen Substanz war 91,75% C, 2,47% H, 0,32% N und 5,46% O etc.

Unter der Einw. von K-Acetat auf die k., bezw. h. ausgezogene Kohle erlitt die Menge des unl. K_2O, bezw. CaO nur minimale Änderungen, durch Ca-Acetat wurde das unl. CaO ebenfalls nicht geändert, das unl. K_2O dagegen, wenn auch nur wenig, vermindert. Das abweichende Verhalten der aus Zucker durch konz. HCl hergestellten Humussäure und der mit W. erschöpften Holzkohle von der mit HCl ausgezogenen erklärt Vf. damit, daſs hier die wirksame S. unter der Behandlung mit verd. HCl zersetzt u. im Moment der Zers. ihrer Salze eine nicht sofort

umkehrbare Dehydratation erfahren hat (Laktonbildung). In der schwarzen Holzkohle existieren demnach 2 ungleich stabile Arten von Alkaliverbb., die einen durch verd. HCl sofort zersetzbar, die anderen nicht; ein Verhalten, das dem mancher Silikate analog ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1182—87. [26/12.* 1905.].) MACH.

A. Tschirch und **W. Bergmann**, *Über die Heerabol-Myrrha.* Obgleich sich die Pharmakopöen sehr bestimmt über die Stammpflanze der offizinellen Myrrhe aussprechen, ist es nach Ansicht der Vff. verfrüht, irgend eine bestimmte Art anzugeben. Sicher ist nur, daſs eine Commiphoraart Nordostafrikas die Droge liefert. Das von den Vff. benutzte Untersuchungsmaterial war eine sogen. Myrrha electa von GEHE & Co., rötlichbraune Stücke von wachsartigem Bruch, l. in A. zu 36%, in Ä. zu 29%, in Chlf. zu 31%, in PAe. zu 9%, in Holzgeist zu 38%, in W. zu 60%, in Toluol zu 30%. Die Droge gab folgende, für Heerabolmyrrhe charakteristische Rkk.: Beim Benetzen mit konz. H_2SO_4 oder HIRSCHSOHNs Chloralreagens färbt die Myrrhe sich schmutzigviolett, mit konz. HCl rotviolett, mit HIRSCHSOHNs Trichloracetalchloralreagens prachtvoll violett. Der alkoh. Auszug (1 : 5) wird durch konz. HNO_3 violett gefärbt, durch alkoh. Bleiacetatlsg. erst nach einigen Minuten gefällt; der Rückstand dieses Auszugs färbt sich mit HNO_3 rotviolett. Wird der äth. Auszug (1 : 5) mit konz. HCl geschüttelt, so färbt sich letztere schmutzig rotbraun, ersterer schmutzigviolett. Überschichtet man konz. HCl mit dem äth. Auszug, so entsteht an der Berührungsstelle eine rotbraune Zone, u. der Ä. wird allmählich schmutzigviolett. Der Rückstand des äth. Auszugs wird durch Bromdampf, Salzsäuredampf und Chloral ebenfalls schmutzigviolett, durch HNO_3-Dampf kirschrot gefärbt. Wird der PAe.-Auszug (1 : 200) mit konz. HCl geschüttelt, so färbt sich letztere braun, ersterer blauviolett; rauchende HNO_3 ruft eine rotviolette Färbung hervor. Der Rückstand des PAe.-Auszugs wird durch Chloralreagens, HCl oder rauchende HNO_3 violettrot, durch Bromdampf oder konz. HNO_3 rotviolett. Werden 6 Tropfen eines PAe.-Auszugs (1 : 15) mit 3 ccm Eg. gemischt und mit 3 ccm H_2SO_4 unterschichtet, so entsteht von der Berührungsstelle her eine schwache Grünfärbung beider Schichten.

Der in Ä. l. Anteil der Myrrhe gab an Ammoniumcarbonat- u. Sodalsg. nichts ab; dagegen gingen in 1%ig. Kalilauge 6% eines Gemisches von α- u. β-Heerabomyrrhol über, das durch Bleiacetat in alkoh. Lsg. getrennt werden konnte. *β-Heerabomyrrhol*, $C_{19}H_{28}O_4$, graugelbes, amorphes, durch Bleiacetat nicht fällbares Pulver, F. 116—124°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., CS_2, unl. in PAe, indifferent gegen $FeCl_3$ und $K_2Cr_2O_7$, reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, wird aus der alkal. Lsg. durch festes KOH nicht gefällt. Der Rückstand der äth. Lsg. färbt sich mit Bromdampf, Chloralreagens oder HCl violettrot, mit HNO_3 kirschrot. Liefert bei der Oxydation mittels HNO_3 Oxalsäure, Pikrinsäure u. ein weiteres N-freies Oxydationsprod. *α-Heerabomyrrhol*, $C_{17}H_{24}O_5$, gelblich-graues, amorphes, durch Bleiacetat fällbares Pulver, F. 158—165°, gleicht im übrigen dem β-Derivat. — Der Rückstand des von den beiden Myrrholen befreiten äth. Auszugs lieferte bei der Wasserdampfdest. 6—7% eines honiggelben, ziemlich dickfl., leicht verharzenden äth. Öles, D. 1,046. Wird durch HNO_3 oder Bromdampf rotviolett gefärbt. Beim Schütteln der äth. Lsg. des Öles mit HCl färbt sich letztere rotbraun, erstere schmutzigrotviolett. Die CS_2-Lsg. des Öles wird durch Brom rotviolett gefärbt. — Setzt man, nachdem das äth. Öl übergetrieben ist, zum Destillationsrückstand wiederholt 1‰ KOH und setzt dann die Dest. wochenlang fort, so gehen neue Mengen von äth. Öl (1,5%) über, und gleichzeitig geht ein Körper von der Zus. und den Rkk. des α-Heerabomyrrhols, F. 188—197°, in Lsg. Die sekundäre B. des äth. Öles dürfte auf eine Depolymerisation von verharztem Öl zurückzuführen sein.

Nach Entfernung des sekundären äth. Öles blieb *Heeraboresen*, $C_{30}H_{40}O_4$, F. 98 bis 104°, unl. in Kalilauge u. PAe., l. im übrigen wie die Myrrhole, zurück. Ausbeute 6%. Ist indifferent gegen $FeCl_3$ und $K_2Cr_2O_7$, wird durch Bromdampf oder HCl violettrot, durch HNO_3 kirschrot gefärbt. HCl oder Vanillinsalzsäure färben die alkoh. Lsg. des Resens tief violett. Die letztere Lsg. zeigt ein dem der alkoh.-salzsauren Lsg. des äth. Öles sehr ähnliches Spektrum, woraus Vff. schliefsen, dafs das Resen mit dem Öl nahe verwandt ist. Es scheinen hier die Harzkörper aus dem Öl hervorgegangen zu sein.

Der in Ä. unl., dagegen in A. l. Anteil der Myrrhe (Ausbeute 5%) liefs sich ebenfalls durch Bleiacetat in einen fällbaren u. einen nicht fällbaren Teil trennen. — *β-Heerabomyrrholol*, $C_{29}H_{46}O_{10}$, gelbbraunes, amorphes Pulver, F. 205—213°, durch Bleiacetat nicht fällbar, unl. in Ä., PAe., Bzl., l. in A., Eg., Chlf., CS_2 und verd. Kalilauge, gibt mit Bromdampf, HCl, Chloralreagens und HNO_3 die gleichen Rkk., wie die Myrrhole. — *α-Heerabomyrrholol*, $C_{15}H_{22}O_7$ oder $C_{30}H_{44}O_{14}$, graubraunes Pulver, F. 207—220°, fällbar durch Bleiacetat, unl. in CS_2, gleicht im übrigen dem *β*-Derivat.

Der in Ä. und A. unl. Anteil der Myrrhe (60%) bestand aus einem in W. l. Gemisch von *Gummi* und Enzym, das auf keine Weise zu trennen war. Es gab die Lassaigne'sche u. Kehrer'sche Probe auf N nicht, bildete beim Erhitzen mit KOH dagegen Pyrrol und zeigte die Rkk. einer *Oxydase*. Reduziert Fehling'sche Lsg. in der Wärme, liefert bei der Dest. mit 12%ig. HCl Furfurol, bildet bei der Einw. von HNO_3 Schleimsäure und bei der Hydrolyse mittels 5%ig. H_2SO_4 einen nicht gärungsfähigen Zucker, anscheinend Arabinose. In der Lsg. des Gummi-Enzym-Gemisches ruft Bleiacetat eine Trübung, Bleiessig, HCl u. A. eine Fällung, Vanillinsalzsäure eine kirschrote Färbung hervor. — Die Isolierung des Bitterstoffes in reiner Form gelang bisher nicht.

Anhang. Ein von Busse in Deutsch-Ostafrika gesammeltes Gummiharz von Commiphora spec. ignot. aus Mgogo war in A. zu 55%, in W. zu 30,5% l. und enthielt 14,5% Verunreinigungen. Der Rückstand des alkoh. Auszugs gab weder mit Bromdampf, noch mit HCl oder HNO_3 die für Heerabolmyrrhe charakteristischen Farbenrkk. Das Gummi gab beim Erhitzen mit KOH Pyrrol, enthielt eine Oxydase und lieferte bei der Dest. mit HCl Furfurol. Ein zweites Gummiharz von Commiphora spec. ignot. mit 9,5% Verunreinigungen, l. in A. zu 26%, in W. zu 64,5%, gab die gleichen Rkk. (Arch. der Pharm. **243**. 641—54. 30/12. 1905. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

Tunmann, *Über die Kristalle in Herba Conii*. Vf. hat in frisch in A. eingelegten Blättern von Conium maculatum neben den angeblich aus Hesperidin bestehenden, in Büscheln auftretenden Kristallen zahlreiche Einzelkristalle beobachtet, die bisher in der Literatur bei dieser Pflanze nirgends erwähnt sind. Diese Einzelkristalle bestehen zum gröfsten Teil aus wohl ausgebildeten rhombischen Nadeln u. Prismen von gelber bis orangeroter Farbe, seltener sind sie nahezu farblos. Sie zeigen starken Pleochroismus und liegen in der überwiegenden Mehrzahl in der oberen Epidermis, doch kommen sie auch in der unteren Epidermis, sowie im Mesophyll und auffälligerweise auch in den Gefäfsen der Nerven vor. Ihre Löslichkeit in Bzn., PAe., w. Ä., Bzl. und Chlf., und vor allem ihre Blaufärbung mit konz. H_2SO_4 lassen mit Bestimmtheit vermuten, dafs es sich um Farbstoffe der Carotingruppe — in der weiteren Fassung des Begriffes — handelt. (Pharm. Zeitung **50**. 1055—57. 16/12. 1905.) Düsterbehn.

Tunmann, *Carotinkristalle*. (Vgl. voransteh. Ref.) Beim Einlegen der Pflanzen in 70—90%ig. A. wird vor allem der grüne Farbstoff gel., während ein Teil des

gelben Farbstoffs oft auskristallisiert u. dann in Form von Xanthocarotinkristallen erscheint. Dieses Xanthophyll kristallisiert nicht immer in der ursprünglichen Zelle aus, sondern gelangt in gel. Zustande häufig an chlorophyllfreie Stellen der Pflanze und kommt erst dort, z. B. in den Gefäßen oder der Epidermis, zur Kristallisation. Wahrscheinlich sind in den Gefäßen von Herba Conii derartige Kristalle auf diese Weise entstanden, in der überwiegenden Mehrzahl jedoch keineswegs, denn das untersuchte Material von Conium war mit vielen anderen offizinellen Pflanzen unter den gleichen Bedingungen in demselben A. aufbewahrt worden. Während sämtliche andere Pflanzen keine Carotinkristalle aufwiesen, fanden sie sich bei Conium in großer Anzahl vor. (Pharm. Zeitung **51**. 18. 6/1.) DÜSTERBEHN.

O. Pascucci, *Über die Wirkung des Ricins auf Lecithin.* Die ursprünglich rein agglutinierende Wrkg. des Ricins wird durch Lecithinzusatz zu einer hämolytischen. Cholesterin und Cerebrin haben keine solche Wrkg. Der durch Ricin aus einer Lecithinemulsion gefällte Nd. wird durch einen Überschuß von Ricin wieder in Suspension gebracht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 457. Nov. 1905. Rom.) RONA.

Frederik H. Power und **Frank Tutin**, *Chemische Untersuchung von Aethusa Cynapium.* Vff. besprechen zunächst die bisherigen Veröffentlichungen über *Untersuchungen von Aethusa Cynapium L.* (Hundspetersilie, kleiner Schierling), die sich besonders betreffs des Alkaloidgehalts und der physiologischen Wrkgg. dieser Pflanze vielfach widersprechen. Sodann wird über eigene Unterss. der Vff. berichtet. Das von den Vff. untersuchte Material wurde von einem Botaniker identifiziert u. war vollkommen frei von fremden Beimengungen. Sowohl die frischen Blätter, wie die grünen Früchte sind zerrieben vollkommen frei von dem unangenehmen Geruche, der ihnen in den meisten botanischen Werken zugeschrieben wird. Die Unters. wurde in der folgenden Weise ausgeführt. Eine größere Menge des lufttrocknen Materials wurde mit A. vollkommen extrahiert. Das alkoh. Extrakt wurde nach Entfernung der Hauptmenge des A. mit Wasserdampf destilliert, bis kein Öl mehr überging. Im Destillationsgefäß hinterblieb dann eine größere Menge einer harzigen Substanz und eine sehr dunkel gefärbte, wss. Fl. Das aus dem Destillat gewonnene ätherische Öl betrug 0,015 % vom Gewicht der frischen Pflanze. Es ist frisch destilliert farblos, nimmt aber schnell eine dunkelbraune Färbung an und riecht sehr unangenehm. Das wss. Destillat enthielt eine kleine Menge Ameisensäure. Der harzige Rückstand betrug 0,8 % vom Gewicht der frischen Pflanze. Durch Extraktion dieses Rückstandes mit PAe. und Kochen des so gewonnenen Extraktes mit alkoh. KOH wurde ein kristallinischer KW-stoff und ein kristallinischer A. erhalten. Der KW-stoff wurde als *Pentatriakontan*, $C_{35}H_{72}$ (F. 74°) identifiziert, das bisher aus pflanzlichen Prodd. noch nicht isoliert worden ist, während der *Alkohol* (F. 140—141°, $[\alpha]_D = -35{,}7°$) entweder ein Isomeres des Phytosterins oder ein niedrigeres Homologes desselben ist. Die alkal. Fl., aus der diese kristallinischen Verbb. isoliert worden waren, enthielt kleine Mengen Ameisen- u. Buttersäure. Ameisen-, Butter- und Protukatechusäure wurden auch aus dem nach der Extraktion mit PAe. verbleibenden Rückstand des Harzes beim Schmelzen mit KOH erhalten.

Aus der wss. Fl., die bei der Dest. des Alkoholextrakts mit Wasserdampf neben Harz im Destillationsgefäße zurückblieb, wurden *d-Mannit*, eine beträchtliche Menge inaktiver Glucose, ein amorpher Farbstoff und eine sehr kleine Menge eines flüchtigen Alkaloids isoliert. Der *Mannit* (F. 165—166°) konnte von anorganischen Beimengungen nur durch Überführung in ein *Hexaacetylderivat*, $C_{18}H_{26}O_{12}$ (oktaedrische Kristalle, aus A., F. 122—123°, $[\alpha]_D = +21{,}9°$, 0,4949 g in 25 ccm

Chlf. gel. gaben im 200 mm-Rohr $\alpha_D = +0^0\,52'$), befreit werden. Das flüchtige *Alkaloid* zeigt den eigentümlichen Coniingeruch und gibt, wie Coniin, bei der Oxydation Buttersäure. Aus 40 kg der frischen Pflanze wurden 0,12 g salzsaures Alkaloid erhalten, was, wenn die Base als Coniin angesehen wird, einem Gehalte von 0,00023 % entspricht. Auch die physiologischen Wrkgg. des Alkaloids entsprechen denen des Coniins. Die Tatsache, daſs nur eine so geringe Menge Alkaloid aus der Pflanze isoliert worden ist, u. daſs in derselben keine anderen Substanzen enthalten zu sein scheinen, denen eine toxische Wrkg. zugeschrieben werden kann, macht es erklärlich, daſs Aethusa Cynapium von verschiedenen Autoren als unschädlich bezeichnet worden ist. Da aber tatsächlich in der Pflanze Coniin oder ein ihm ähnliches Alkaloid enthalten ist, erscheint es nicht unwahrscheinlich, daſs unter günstigen Wachstumsverhältnissen die Menge des vorhandenen Alkaloids sich so vergröſsert, daſs die Pflanze die ihr von anderen Autoren zugeschriebenen toxischen Eigenschaften annimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1461—76. Dez. 1905. London. WELLCOME Chem. Research Lab.) ALEXANDER.

H. Micheels u. P. De Heen, *Bemerkung zu der Wirkung der Aluminiumsalze auf die Keimung.* Der Zusatz des in W. unl. Al_2O_3 zu der zur Keimung von Weizen benutzten Nährfl. vermehrte das Gewicht der Keimungen von 0,124 g auf 0,1425 g, während die Zahl der Keimungen von 88 % auf 68 % zurückging (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 394; C. **1905**. II. 1504 u. frühere Arbeiten der Vff.). Dieselbe Erfahrung wurde mit einer Nährlsg. gemacht, durch die man den elektrischen Strom aus Al-Elektroden leitete, und der man 5 g Kaolin zusetzte, also ebenfalls ein unl. Al-Salz. Im Anschluſs daran kommen Vff. kurz auf eine Theorie DE HEENS über Eigenschaften der kleinsten Teile alles fl. und festen Stoffes zu sprechen. (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 520—23. [4/11.* 1905.] Lüttich. Inst. de physique de l'Univ.) LEIMBACH.

Maige, *Über die Atmung der Blüte.* Unterss. an 20 verschiedenen Arten ergaben, daſs die Intensität der Atmung bei den meisten Pflanzen regelmäſsig abnimmt, von den jüngsten Entwicklungsstadien bis zum Aufblühen. Bei einer geringen Anzahl nimmt hingegen die Intensität im Laufe der Blütenentw. zu u. ist in der erblühten Blume am stärksten. Zwischen diesen Arten und den vorhin genannten finden sich alle Übergänge. Die Atmung der Blüte selbst nimmt stets zu von den ersten Entwicklungsstadien bis zum Aufblühen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 104—6. [8/1.*].) RONA.

G. André, *Über die Zusammensetzung der Flüssigkeiten, die in der Pflanze zirkulieren; Änderungen des Stickstoffs in den Blättern.* Vf. untersuchte die Zus. der durch Auspressen gewonnenen Säfte in den Blättern des annuellen *Papaver somniferum* und des perennierenden *Pyrethrum balsamita* während ihrer ganzen Entw. bis zur Blüte. Die Verss. ergaben: In dem Maſse, als die Blätter W. verlieren durch den Vegetationsprozeſs, vermindert sich der Gehalt des in 100 Tln. Saft enthaltenen Gesamt-N (von 0,103 g u. 0,098 g auf 0,064 g u. 0,068 g) bei den Blättern von Pyrethrum. Die Menge der Phosphorsäure wächst hingegen. Bei den Blättern des Mohns, deren Wasserabnahme schneller vor sich geht, als die der Pyrethrumblätter, beträgt der Gesamt-N in 100 Teilen Saft successiv 0,159 g, 0,193 g, 0,199 g, während der Gehalt an Phosphorsäure zur Zeit der Blütenknospenbildung am höchsten ist. Die Konzentration der Säfte an N u. P ist bei den Blättern der annuellen Pflanze bedeutend höher als bei denen der perennierenden Pflanze. Das Verhältnis des Gesamt-N des Saftes, der 100 Tln. Trockensubstanz entspricht, zum Gesamt-N von 100 Tln. Trockensubstanz nimmt von 25 : 100—17 : 100 ab bei den

Blättern des Pyrethrum. Bei den Blättern des Mohns ist dieses Verhältnis fast konstant 36 : 100. Die Nitrate verschwinden bei den Mohnblättern viel schneller als bei den Pyrethrumblättern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 106—8. [8/1.*].)

RONA.

Arthur Klein, *Über die Beeinflussung des hämolytischen Komplements durch Agglutination und Präsipitation.* Wenn man, wie Vf. in Fortsetzung seiner früheren Mitteilungen (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **39**. 438; Wien. klin. Wchschr. **18**. Nr. 41; C. **1905**. II. 1188. 1805) ausführt, aktives Pferdeserum agglutininfrei macht mit Hilfe von Meerschweinchenerythrocyten, so wird das komplementierende hämolytische Komplement desselben zerstört. Dieser Prozeſs scheint ein spezifischer zu sein, da nach Deglutination des Pferdeserums mit Hilfe von Menschen-, Rinder- oder Hundeerythrocyten dieses Komplement für die Lsg. von Meerschweinchenerythrocyten erhalten bleibt. In Immunseris, welche neben einem Hämolysin gleichzeitig Serumpräzipitin oder Erythropräzipitin enthalten, läſst sich durch Niederschlagsbildung mittels geeigneter präzipitierbarer Subst. (Präzipitogen KRAUS), und zwar Blutserum, resp. Erythrocytenextrakt, das hämolytische Komplement ausfällen. Es zeigt sich in diesen Fällen ein „Zusammengehen" des hämolytischen Komplements mit dem Präzipitin. Im n. Pferdeserum zeigte sich durch Hervorrufen einer nicht spezifischen Fällung (mechanischen Mitfällung) ein „Zusammengehen" des Komplements mit der (beigemischten) präzipitierbaren Substanz.

Bei Verwendung von Präzipitoid (aus präzipitierbarer Substanz durch Erhitzen dargestellt), welches wohl Präzipitin zu binden vermag, jedoch ohne die Erscheinung der Niederschlagsbildung hervorzurufen, bleibt das Komplement im Immunserum in der Regel erhalten. Es kann daher dem mechanischen Moment der Niederschlagsbildung für die Erscheinung des Komplementverlustes eine gewisse Bedeutung nicht abgesprochen werden. (Wien. klin. Wchschr. **18**. Nr. 48. Dez. 1905. Wien. Pathol.-chem. Lab. des k. k. Krankenhauses „Rudolph-Stiftung"; Sep. vom Vf.)

PROSKAUER.

J. Bang und **J. Forssmann**, *Untersuchung über die Hämolysinbildung.* Vorl. Mittlg. Bei der Hämolysinbildung machen wahrscheinlich nur ein oder vielleicht einige Bestandteile der Blutkörperchen das wirksame Agens aus. Hierzu gehören wohl die Lipoidstoffe in erster Linie. Eingetrocknetes Ätherextrakt aus Blutkörperchen vom Ochs, Pferd und Meerschweinchen bewirkten eine typische spezifische Hämolysinbildung, ebenso das Ätherextrakt der Stromata. Diese ist, weiteren Verss. zufolge, eine Funktion der lipoiden Substanzen der Erythrocyten; andere Bestandteile sind hierbei nicht wirksam. Nach EHRLICHs Seitenkettentheorie versteht man unter Rezeptoren die Stellen der Blutkörperchen, wo sich das Hämolysin verankert; die Rezeptoren veranlassen die Hämolysinbildung. Vff. glauben nachgewiesen zu haben, daſs Lipoidstoffe (Cholesterin, Lecithin, Phosphatide, Cerebroide) diesen Rezeptoren nicht entsprechen und daher ohne hämolysinbildende Wrkg. sind. Die hämolysinbildende Substanz (der „Immunisator") erwies sich unl. in Aceton, A. u. nach Reinigung mit Aceton auch in Ä., während sie in Chlf. u. Bzl. l. war. Der Immunisator vertrug Kochen bei 100° sogar bei schwach alkal. oder salzsaurer Rk.; er übte bei diesen Verss. keine neutralisierende Wrkg. auf das aktive Serum aus, indem die neutralisierende Substanz, der „Neutralisator", in A. und Aceton l. war und somit durch Fraktionierung, z. B. mit Aceton, quantitativ sich vom Immunisator trennen lieſs. Auch der Neutralisator war kochbeständig.

Vff. glauben, daſs der von ihnen dargestellte Neutralisator den Ambozeptor binde, aber nach Injektion keine Ambozeptorbildung hervorrufe, was der Immunisator mache, der hingegen nicht binde. Mit diesen Tatsachen lasse sich die EHRLICHsche Theorie nicht vereinen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 151—52. 24/11. 1905. Lund.)

PROSKAUER.

M. Siegfried und **H. Mark**, *Zur Kenntnis des Jecorins.* Darst. des *Jecorins* geschah nach den Angaben von DRECHSEL. Das durch A. aus der äth. Lsg. gefällte Jecorin wurde anhaltend mit absol. A. dekantiert und dann in einem zu diesem Zwecke konstruierten App., in dem durch grofse Flächen K_2CO_3 die Luft trocken gehalten wurde, filtriert. Das Jecorin wird so als fast farbloses, feines, an der Luft sehr leicht zerfliefsliches Pulver erhalten. Ausbeute aus 12800 g Leber 54 g. — Ll. in W. und verd. SS., etwas l. in Methylalkohol, A., Amylalkohol, Phenol, unl. in wasserfreiem Ä., Essigester, Aceton, Bzl. Zus. im Mittel: C 39,7%, H 6,4%, N 5,2%, S 2,2%, P 1,9%, Na 5,9%, Asche 15,7%, nicht in Übereinstimmung mit den Analysenzahlen von DRECHSEL. — Die Prüfung auf Einheitlichkeit geschah durch fraktionierte Fällungen u. Analysen der einzelnen Fraktionen. 22 g Jecorin in 30 ccm W. gel., mit Essigsäure angesäuert, die Lsg. in 2 kg absol. A. verrührt, die ausgeschiedene, fast weifse Fällung im App. filtriert. Ausbeute 8,7 g. Das Filtrat bei 40° eingedämpft, der Rückstand in wenig W. gel., mit A. gefällt; dies wiederholt (Fraktion II), Ausbeute 2 g. Im alkoh. Filtrat wurde durch alkoh. Kupferacetat eine Fällung erzeugt (Fraktion III), Ausbeute 2 g. Das Filtrat hiervon lieferte beim Abstumpfen mit alkoh. NH_3 Fraktion IV. Ausbeute 1,8 g. Das Filtrat hiervon lieferte nach Vermischen mit dem 3 fachen Vol. W. eine Fällung V. Ausbeute 4,2 g. — Zus. der einzelnen Fraktionen in % war bezw.: C = 35,26, 40,33, 28,44, 28,96, 19,59; H = 6,02, 6,03, 3,84, 4,45, 3,52; N = 4,55, 4,55, 2,29, 4,59, 1,45; P = 3,16, 2,40, 0,64, 0,72, 0,38; S = 1,84, 1,74, 0,49, 0,66, 0,39; Na = 5,10, 2,05, 1,22, 2,04, 1,13. Asche für die 2 ersten Fraktionen 17,9, 17,03. Cu für die 3 letzten Fraktionen 31,80, 30,66, 44,58. — Diese Zahlen, wie die Verhältniszahlen C : N (7,75, 8,86, 12,42, 6,3, 13,51, in % für die Fraktion I bis V), wie P : S (1,71, 1,38, 1,30, 1,09, 1,0, für die 5 Fraktionen in %) zeigen, dafs das Jecorin keine einheitliche Substanz ist, vorausgesetzt, dafs durch Ansäuern mit Essigsäure keine tiefer gehende Zers. eingetreten ist. Das Jecorin der Vff. enthielt nicht den Bestandteil, den J. MEINERTZ (S. 195) als Lecithin oder lecithinähnlich ansieht. Es gibt die von DRECHSEL angegebenen Rkk., insbesondere die Reduktionsproben und die Rk. mit ammoniakalischer Ag-Lsg., sehr stark. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 492—96. 6/1. 1906. [28/11. 1905.] Leipzig. Chem. Abt. d. physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Huiskamp, *Über die Fällung des Serumglobulins im Blutserum mittels Essigsäure.* Von der durch geringe Salzmengen verursachten Fällung im Blutserum (Ztschr. f. physiol. Ch. **34**. 51) läfst sich der Nd., der durch Ansäuern mit Essigsäure in mit dem zweifachen Volumen W. verdünntem Blutserum hervorgerufen werden kann, leicht unterscheiden und trennen. Den ersten Nd., der bei einem Salzgehalt von etwa 0,3% ausfällt, nennt Vf. *Salzglobulin*, den zweiten *Essigsäureglobulin*. Um die beiden Körper auf ihr qualitatives Verhalten und ihre Zus. zu vergleichen, wurden sie mit W. gewaschen, mit A. und Ä. tagelang extrahiert, mit absol. A. ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. — Beide Arten von Globulinen werden aus ihren Lsgg. in W. (mit möglichst wenig NH_3) durch Zusatz von NaCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$ bis zu einem Gehalt von 0,1—0,3% teilweise gefällt. Die Ndd. lösen sich im Überschufs oder auch durch Zusatz von ein wenig Alkali. — Durch Essigsäure werden die Lsgg. beider Körper gefällt, die Ndd. lösen sich im Überschufs, der Essigsäureglobulinnd. jedoch schwieriger. — Beim Zusatz von Ammoniumsulfat bis zu 34% der Sättigung fällt aus beiden Lsgg. der gröfste Teil des Eiweifses aus. Koagulationstemperatur (in 3½% NaCl) für beide Lsgg. liegt bei 74 bis 75°. Verss. mit Pferdeserum gaben ähnliche Resultate wie mit Rinderserum. — Zus. des Salzglobulins C 52,83%, H 7,66%, N 15,73%, S 1,079%, des Essigsäureglobulins C 52,64%, H 7,46%, N 15,87%, S 1,06% (beides auf aschefreie Sub-

stanz berechnet). Von P wurden in beiden Körpern nur Spuren gefunden. — Nach diesen Ergebnissen betrachtet Vf. das Essigsäureglobulin als einen bei der Neutralisation des Serums in Lsg. gebliebenen Teil des Salzglobulins. — Zur Best. des von dem Globulin gebundenen Calciums hat Vf. die Ca-Verbb. des Salz- u. des Essigsäureglobulins dargestellt. Die mit W. gewaschenen Ndd. wurden unter Zusatz von NH_3 (bis sehr schwach alkal. Rk.) in W. gelöst; diesen Lsgg. so viel $CaCl_2$ zugesetzt, daſs der Gehalt daran 0,2% betrug. Es fällt dann die Ca-Verb. des Globulins aus. Die Ndd. werden zur Entfernung des überschüssigen $CaCl_2$ tagelang mit A. extrahiert. Das Salzglobulin enthält im Mittel 0,550% Ca, das Essigsäureglobulin im Mittel 0,632%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 394—400. 6/1. 1906. [5/11.* 1905]. Utrecht. Physiolog. Lab. d. Univ.) RONA.

Gustav Embden u. Heinrich Reese, *Über die Gewinnung von Aminosäuren aus normalem Harn.* Vff. ist es gelungen, im normalem Harn mittels der Naphtalinsulfochloridmethode Aminosäuren nachzuweisen. Der Harn wird nach Bleifällung, Entbleiung und Ansäuern mit Mineralsäure, behufs Beseitigung der Hippursäure 16—20 Stdn. mit Ä. extrahiert, bezw. mit Essigäther wiederholt ausgeschüttelt, der Essigäther mit Ä. entfernt, der alkal. gemachte Harn dann mit einer 10%ig. äth. Lsg. von β-Naphtalinsulfochlorid geschüttelt, u. zwar am vorteilhaftesten zunächst 2 Tage lang unter öfterem (pro Tag 4—6mal) Alkali- und Reagenszusatz etwa bei 30°. Die Hauptmasse der Prodd. wird während dieser ersten Schüttelung gewonnen. Anwendung stärkerer Alkaleszenzgrade (im allgemeinen noch 20—40 ccm n. NaOH aufs Liter eines blaues Lakmuspapier eben nicht mehr rötenden Harnes) ist durchaus nötig. Von dem Reagens wurden zunächst 4 g pro 1 Harn zugefügt. Die nach dem Ansäuern ausfallende Naphtalinsulfochloridverb. betrug im Tagesquantum Harn eines normalen Menschen 1,48—2,8 g. — Das gelbe bis hellbraune Rohprod. ist von salbenartiger Konsistenz, kein scharfer F., wl. in W., ll. in A., Ä. In verd. NH_3 gröſstenteils l. — Die alkoh. Lsg. dreht die Polarisationsebene schwach nach links. N-Gehalt 4,32—5,1%. — Durch Trennung u. Spaltung des Rohprod. konnte bis jetzt nur das β-Naphtalinsulfoglycin und das Amid der β-Naphtalinsulfosäure erhalten werden. — Das amorphe Reaktionsprod. wird mit der 10-fachen Menge W. übergossen und mit NH_3 versetzt. Von dem schwer l. Amid der β-Naphtalinsulfosäure wird abfiltriert, das die ll. Ammoniumsalze enthaltende Filtrat wird nochmals angesäuert, der Nd. in Ä. aufgenommen, der äth. Rückstand mit W. übergossen, in NH_3 gel. und das überschüssige NH_3 in der Wärme verjagt. Aus der neutralen Fl. durch $BaCl_2$ gewonnener Nd. wird mit HCl zerlegt, die freien Naphtalinsulfaminosäuren in Ä. aufgenommen, der äth. Rückstand in eine in W. l. u. eine wl. Fraktion getrennt, aus der ersteren gewonnene kristallinische Nd. öfter aus w. W. umkristallisiert. F. 153—154°; mkr. beiderseitig zugespitzte, zum Teil rosettenartig angeordnete Blättchen; in k. W. wl.; ll. auf Zusatz von NH_3. Die Lsg. gab mit $BaCl_2$ u. $CuSO_4$ voluminöse Fällung. Ausbeute der Glykokollfraktion vor dem Umkristallisieren 0,4 g auf 600 ccm Harn (auf die Tagesmenge berechnet 0,83 g). Die Analysenwerte stimmen gut mit denen des Naphtalinsulfoglycins überein. Die Natur des in W. wl. Barytsalzes ist noch nicht aufgeklärt. Ein Teil der Reaktionsprodd. ist optisch-aktiv; eine alkoh. Lsg. des Gemenges dreht nach links.

Die *Spaltung* der Naphtalinsulfoverbindung erfolgte nach dem Vorgange von E. FISCHER u. BERGELL durch Erhitzen mit konz. HCl im zugeschmolzenen Rohr. In der bei der Spaltung erhaltenen von β-Naphtalinsulfosäure befreiten Fl. wurde zunächst die Art der N-Verteilung bestimmt. Die Menge des NH_3-N schwankte zwischen 8 und 20%, die des durch Phosphorwolframsäure fällbaren N war etwa doppelt so groſs, was auf die Ggw. einer basischen Substanz unter den bei der Säurespaltung erhaltenen Prodd. hindeutet; die Hauptmasse des N (62—86%) war

nicht durch Phosphorwolframsäure fällbar. — In einer Versuchsreihe (in Gemeinschaft mit **Stern**) wurden die durch HCl gespaltenen Prodd. nach E. FISCHER verestert. Neben Glykokoll liefsen sich auch andere, zum Teil optisch-aktive Aminosäuren nachweisen, die bis jetzt nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnten, wenn auch das Auftreten von Leucin und Tyrosin einigermafsen wahrscheinlich gemacht wurde. Ob die erst bei der Hydrolyse nachgewiesenen Aminosäuren im Harn präformiert waren, oder ob sie bei der Säurespaltung aus höher molekularen Substanzen, etwa peptidartiger Natur entstehen, ist nach der vorliegenden Arbeit nicht zu entscheiden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 411—24. Nov. 1905. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus.) RONA.

Max Plaut und **Heinrich Reese**, *Über das Verhalten in den Tierkörper eingeführter Aminosäuren.* Um das Schicksal verfütterter Aminosäuren im tierischen Organismus zu verfolgen, wurden teils Hunden, teils gesunden Menschen r-Alanin eingeführt. In allen Fällen gelang es, mit der β-Naphtalinsulfochloridmethode bei stark alkal. Rk. (s. vorst. Ref.) einen Teil des eingeführten Alanins im Harn wieder aufzufinden, mochten die Versuchstiere im Hungerzustand, und mochte die Alaninmenge gröfser oder geringer sein. Die alkoh. Lagg. der erhaltenen Rohprodukte drehten stark nach rechts. Die Menge der aus dem Harn gewonnenen Verb. schwankt aufserordentlich (im Maximum nach Verabreichung von 15 g r-Alanin per os bei einem reichlich gefütterten Hund 2,83 g Substanz). Bei einer Versuchsperson konnten aus 50 g verabreichtem Alanin 18,1 g Verb. aus dem Harn gewonnen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 425—32. Nov. 1905. Frankfurt a/M. Städt. Krankenhaus.) RONA.

Louis C. Maillard, *Über das Chromogen des sogen. Skatolrots.* (Berichtigung.) Vf. betont, als Berichtigung einer Äufserung von J. PH. STAAL (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 236; C. **1905**. II. 1638), dafs er nicht nur weit entfernt war, das Indirubin jemals mit den anderen roten Harnfarbstoffen zu identifizieren, sondern auch der erste gewesen ist, der den Unterschied zwischen dem chloroforml. Indirubin u. den anderen in W. l. Harnfarbstoffen scharf betont hat. (Siehe L. C. MAILLARD, L'indoxyle urinaire et les couleurs qui en derivent. p. 120. Paris 1903.) (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 515—17. 6/1. 1906. [11/11. 1905.] Paris.) RONA.

A. Gizelt, *Über den Einfluſs des Alkohols auf die Verdauungsfermente des Pankreassaftes.* Vf. arbeitete mit Hunden, die eine Pankreasfistel besafsen. Der unter dem Einflufs von A. ausgeschiedene Pankreassaft besafs eine geringere Verdauungsfähigkeit, als der vor seiner Einführung sezernierte. Die Sekretion selbst ist vermehrt. Es scheint aber, dafs das Sekret ein an Fermenten ärmeres ist. Fügt man A. zum Pankreassaft in vitro zu, so wird die Verdauung von Eiweifs im Verhältnis zur zugesetzten Menge und Konzentration des A. eine geringere. Ähnlich verhält sich auch die Diastase, während die fettspaltende Wrkg. des Pankreassaftes im Gegenteil gefördert wird. Wahrscheinlich wirkt der A. auf die Zymogene. Vf. schliefst aus dem verschiedenen Verhalten der Pankreasfermente gegen A., dafs sie verschiedener Natur sind. (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 769—71. 13/1. Lemberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

Victor Henri, *Wirkung des Invertins in einem heterogenen Medium.* Um die Verhältnisse der endozellularen Fermentwrkg. experimentell nachzuahmen, stellte Vf. Verss. mit Invertin, das in einer Gelatinemembran eingeschlossen war, an. (Über die Methode cf. Original.) Unter diesen Bedingungen war die Geschwindigkeit der Inversion fast proportional der Konzentration der Saccharoselsg., während

sie fast unabhängig von der Konzentration der Lsg. war, wenn das Ferment sich in der Zuckerlsg. befand. Die Variation der Temperatur beeinflußt die Geschwindigkeit in diesem Falle viel weniger, als wenn das Ferment in der ganzen Fl. verteilt ist. Die Verteilung des Fermentes übt also einen bedeutenden Einfluß auf das Gesetz der Fermentwrkg. aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 97—100. [8/1.*].) ROna.

Aristides Kanitz, *Über Pankreassteapsin und über die Reaktionsgeschwindigkeit der mittels Enzyme bewirkten Fettspaltung.* Es lassen sich aus der Pankreasdrüse mit Glycerin Auszüge herstellen, die, auch in geringer Menge angewandt, in kurzer Zeit erhebliche Neutralfettmengen spalten können. Rind- und Schweinepankreasdrüsen, etwa 24 Stdn. nach dem Schlachten, werden vom Fett möglichst befreit, zerkleinert, mit 2—3-facher Menge käuflichem Glycerin gut vermischt u. ohne jede weitere Vorsichtsmaßregel mehrere Wochen bis Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann durch Tücher koliert. Zur Ermittlung der abgespaltenen Fettsäure wurde das Spaltungsgemisch in genügend A. u. etwas Ä. gel. u. mit wss. n., bezw. $^1/_{10}$-n. NaOH, später KOH u. Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Die Spaltungsverss. gestalteten sich folgendermaßen: Zu je 10 ccm Oliven- oder Ricinusöl wurde, zur Neutralisation der darin vorhandenen freien Fettsäuren, 2—5 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge zugesetzt und durch Schütteln mit dem Öl gut vermischt. Zu der so entstandenen dauerhaften Emulsion wurde die Enzymlsg. (1—2 ccm) zugefügt. Nach 4—6 Stdn. wurde titriert, u. es ergab sich, daß zur Neutralisation der abgespaltenen Fettsäure ca. 100 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge notwendig war. Es ist somit etwa $^1/_3$ des Fettes zerlegt worden. Eine vorher 10 Min. bei 100° gehaltene Enzymlsg. war unwirksam. — Bei frischen Auszügen war die Spaltung energischer, wenn vorher einige Tropfen n. Calciumchloridlsg. zu der Emulsion zugefügt waren. Calciumacetat war wirkungslos. — Die Spaltung verläuft bei Zimmertemperatur u. bei 56° mit einer etwa gleichen Geschwindigkeit, bei 40° ist sie rund das $1^1/_2$-fache der bei Zimmertemperatur; somit ist der Temperaturkoeffizient sehr klein. — Filtrieren der Enzymlsg. durch gehärtetes Filtrierpapier hebt die Wirksamkeit nicht auf, während beim Filtrieren des Auszuges durch unglasierte Tonzellen das Filtrat wirkungslos war. Was den zeitlichen Verlauf der Spaltung anlangt, so ergibt sich, daß $\frac{x}{\vartheta}$ (die gespaltene Menge dividiert durch die zugehörige Spaltungszeit) nicht, hingegen $\frac{x}{\sqrt{\vartheta}}$ annähernd konstant gefunden wurde. Bezüglich der theoretischen Diskussion der hier vorliegenden Verhältnisse sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 482 bis 491. 6/1. 1906. [25/11. 1905.] Leipzig. Chem. Abt. d. physiolog. Inst.) ROna.

Hermann Meyer, *Physikalisch-chemische Untersuchungen an Ergüssen in Körperhöhlen.* Vf. suchte die Frage zu beantworten, ob der osmotische Druck des Exsudates dem des Blutes gleich ist, oder ob sich Unterschiede finden, und ob letztere in einer bestimmten Beziehung zum Stadium des Absonderungs- oder Aufsaugungsvorganges stehen. Durch den Gefrierpunkt ließ sich feststellen, daß alle Exsudate im Stadium des Ansteigens eine geringere Depression aufweisen, als das Blutserum. Bezüglich des Eiweißgehaltes ließ sich keine andere Gesetzmäßigkeit erkennen, als daß der Gehalt des Exsudates an Eiweiß den des Blutes niemals erreichte; dieses letztere wies auffallende Schwankungen um den Mittelwert des Gesunden (8,5%) auf. Beim Kochsalzgehalt traten ebenfalls keine Gesetzmäßigkeiten auf. (Arch. f. klin. Med. **85**. 148—63. 4/10. 1905.) PROSKAUER.

M. Grübler, *Eigentümliche Reaktion eines Harns.* Vf. beobachtete bei dem

Harn einer Kranken, die als Abführmittel 0,5—0,75 g Phenolphtaleïn pro Tag einnahm, das Auftreten violettrötlicher Verfärbungen nach Zusatz von Natronlauge, ein Zeichen dafür, daſs ein Teil des Phenolphtaleïns den Organismus unzers. passiert hatte. (Pharm. Post **39**. 24. 14/1) DÜSTERBEHN.

Wilh. Filehne u. **Joh. Biberfeld**, *Beiträge zur Lehre von der Diurese. IX. Gibt es eine Filtration an tierischen Membranen?* Vff. verneinen diese Frage, und zwar auf Grund folgender Verss. Sie verwendeten das Häutchen von Hühnereiern. Dieses läſst selbst bei einem Druck von ca. 40 mm Hg in 24 Stunden keine Fl. durch. Ganz entsprechend verhielten sich Pergamentpapier und Gelatinemembranen. Vff. warnen vor der Benutzung von tierischen Membranen, wie z. B. der Schweinsblase, da diese von Blutgefäſsen etc. durchsetzt ist, d. h. also offene Kommunikationen besitzt. Schlieſslich stellten die Vff. auch Verss. an den Nieren an. Einem Kaninchen wurde eine Kanüle mit Seitenansatz unterhalb der linken Nierenarterie in die Aorta eingebunden. Dann wurde die Aorta oberhalb der rechten Nierenarterie abgeklemmt u. nun unter einem Druck von 120—150 cm etwa 50 ccm einer 4%ig. Lsg. von Karmin einlaufen gelassen u. sofort durch den Seitenansatz zur Ausfällung des Karmins absoluter A. nachgegossen. Nun wurden die Nieren herausgenommen und gehärtet und in Paraffin eingebettet. Auch nach einer Modifikation dieses Verf. lieſs sich keine Filtration in den Glomeruli nachweisen. Damit die Fl. durch die Membran des Glomerulus durchtreten kann, muſs sie in dieser erst gelöst werden. Imbibition und Diffusion spielen eine Rolle, Filtration kommt jedoch nicht in Betracht. (PFLÜGERs Arch. **111**. 1—12. 4/1. Breslau. Pharmak. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

C. J. C. Van Hoogenhuyze u. **H. Verploegh**, *Beobachtungen über die Kreatininausscheidung beim Menschen.* Die Verss. ergaben, daſs beim Menschen durch Muskelarbeit nur dann eine Vermehrung der Kreatininausscheidung im Harn eintritt, wenn der Körper gezwungen wird, nur auf Kosten des eigenen Gewebes zu leben. — Einnahme von Kaseïn und Gelatine waren ebenfalls ohne deutlichen Einfluſs auf die Kreatininausscheidung. In Übereinstimmung mit der von FOLIN geäuſserten Ansicht (Amer. Journ. of Physiology **13**. 117; C. **1905**. I. 1039) nehmen auch Vff. an, daſs die Kreatininausscheidung eine Andeutung hinsichtlich der Eiweiſszers. in den Geweben gibt. Dabei ist wohl an erster Stelle das Muskelgewebe zu beachten, aber nicht ausschlieſslich, da unzweifelhaft auch in anderen Geweben Kreatin gebildet wird. — Bei gemischter Nahrung findet man nicht unbeträchtliche individuelle Unterschiede in der Kreatininausscheidung, bei unter ziemlich denselben Verhältnissen lebenden Menschen scheinen jedoch die Unterschiede nicht groſs zu sein, wenn das Körpergewicht in Betracht gezogen wird (31,5, 27, 29, 28, 27,4 mg Kreatinin pro kg bei fünf männlichen Individuen). Auch bei Säuglingen konnten Vff. im Harn Kreatinin nachweisen. — Bei ihren Unterss. benutzten Vff. die FOLINsche Methode zur Best. des Kreatiningehaltes im Harn (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 223; C. **1904**. I. 1109), nur statt des DUBOSCQschen Kalorimeters kam ein in der Arbeit näher beschriebener App. zur Anwendung. Die FOLINsche Methode hat gegenüber der NEUBAUERschen groſse Vorteile, da der letzteren mehrere Fehlerquellen anhaften, die im Original eingehend besprochen werden. — Zum Schluſs stellen Vff. in Tabellen ihre Analysenergebnisse bei dem Harn der Hungerkünstlerin FLORA TOSCA zusammen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 415—71. 6/1. 1906. [15/11. 1905.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

Riccardo Luzzatto, *Über den physiologischen Abbau der Säuren der Propanreihe.* Bei Verfütterung von *hydrakrylsaurem Na* in Dosen bis zu 30 g und von

β-jodpropionsaurem Na bis zu 5 g auf einmal bei Hunden konnten keinerlei ätherl. saure Derivate im Harn gefunden werden. Nur einmal wurde nach Hydrakrylsäuredarreichung das Auftreten einer S. in Spuren beobachtet, die sich wie Malonsäure verhielt. Das Jod der Jodpropionsäure kam als Jodid zur Ausscheidung. Auch bei Darreichung von Natriumakrylat konnte bei Dosen bis zu 1,5 g keine Ausscheidung von Derivaten beobachtet werden. Dosen von 1 g an sind etwas toxisch. Während der Akrylatzufuhr konnte, wohl durch toxische Vermehrung des Eiweifszerfalls, gesteigerte Kynurensäurebildung nachgewiesen werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 456—57. Nov. 1905. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.; SASSARI, Pharmakol. Inst.) RONA.

E. Louis Backman, *Die Einwirkung des Harnstoffes auf das isolierte und überlebende Säugetierherz.* Vf. verwendete zu seinen Verss. das Herz von Kaninchen, das er mit LOCKEscher Lsg. speiste. Die Perfusion mit Harnstoff 1 : 100 bewirkt innerhalb weniger Minuten (2—3) eine Verdopplung der Gröfse der Systole, nebst einer unbedeutenden Vermehrung der Frequenz. Dieser bedeutende Zuwachs der Systole dauert nur wenige Minuten, dagegen bleibt während der ganzen Dauer der Durchleitung von Harnstoff die Systole etwas erhöht. Harnstofflsgg. von 0,6 und 0,5 : 100 zeigen dieselbe Wirkung. Sie bleibt bei einer Verdünnung von 0,1 : 100 aus. Der Harnstoff ist nach dem ganzen Verhalten nicht als Nahrungsmittel für das Herz, sondern als Stimulans zu betrachten. (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 771—72 13/1. Upsala. Physiol. Inst d. Akad.) ABDERHALDEN.

A. Jodlbauer u. **H. v. Tappeiner**, *Über die Wirkung des Lichtes auf Enzyme in Sauerstoff- und Wasserstoffatmosphäre, verglichen mit der Wirkung der photodynamischen Stoffe.* Die Wrkg. der fluoreszierenden Stoffe auf Enzyme ist auch bei intensivem Licht an die Ggw. von O gebunden, denn eine merkbare Veränderung der besonnten Invertin-Eosinlsg. in H-Atm. gegenüber einer im Dunkeln gehaltenen war nicht zu erkennen. Für wenig intensives Licht (zerstreutes Tageslicht) wurde dies bereits früher festgestellt. Sonnenlicht, dessen ultraviolette Strahlen abfiltriert sind, ist für sich allein noch im Stande, *Invertin* zu schädigen, wenn O zugegen ist. Der Beweis liegt in der Beobachtung, dafs das Invertierungsvermögen einer besonnten Invertinlsg. in H-Atm. dasselbe bleibt, wie jenes einer im Dunkeln gehaltenen Lsg. in H- oder O-Atm. Die Wrkg. der fluoreszierenden Substanz im Licht und diejenige des Lichtes allein ist also an dieselbe Bedingung (Ggw. von O) gebunden. Hieraus folgt mit hoher Wahrscheinlichkeit, dafs beide Prozesse identische sind, und die photodynamische Erscheinung in einer Beschleunigung der einfachen Lichtwrkg. besteht. Der Unterschied zwischen der Wrkg. des Lichtes allein und der Kombination von Licht u. photodynamischer Substanz würde der sein, dafs bei letzterer aufser der gröfseren Tiefenwrkg. durch Ausnutzung der penetrierenden, langwelligen Strahlen auch die Möglichkeit einer weitgehenden auswählenden Wrkg. besteht.

Die Beschleunigung der einfachen Lichtrk. durch fluoreszierende Stoffe ist eine sehr bedeutende. Nach Einw. der Kombination Sonnenlicht und Eosin in Konzentration von $^1/_{2000}$-molekular (Optimum) von 10 Minuten Dauer beträgt die Schädigung bereits ca. 80%, ist also ca. 4-mal so grofs als nach Einw. von ultraviolettfreiem Sonnenlicht von 15 Minuten Dauer. Der weitere Fortschritt der Schädigung ist langsamer, immerhin ist das Ferment nach 40 Minuten Exposition schon fast völlig (97%) vernichtet. Die Beobachtungen gaben keine Anhaltspunkte für das Bestehen einer photochemischen Wrkg. gewissermafsen doppelter Art, einer raschen bei O-Ggw. und einer langsamen bei O-Mangel. (Arch. f. klin. Med. **85**. 386—94. 30/11. 1905. München.) PROSKAUER.

Herm. Hildebrandt, *Über das Verhalten der Toluidine im tierischen Organismus.* Einführung von 1 g *Dimethyltoluidin* pro die bei Hunden wirkte gewöhnlich in einigen Tagen tödlich, aus dem äth. Rückstande des Harnes konnte die *p-Dimethylaminobenzoesäure* (F. 235°) isoliert werden, die als gepaarte Verb., höchstwahrscheinlich als gepaarte Glykuronsäure, im Harn sich vorfindet (vgl. M. JAFFÉ, Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 374; C. **1905**. I. 547). Die gepaarte Verb. kann durch das Bleiverfahren (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **46**. 261; C. **1901**. II. 597) isoliert werden. Die p-Dimethylaminobenzoesäure ist zum Unterschied von der p-Aminobenzoesäure in k. Essigsäure unl., in viel h. Essigsäure l. — Frühere Verss. an weifsen Mäusen stellten fest, dafs o-Aminobenzoesäure viel stärker giftig ist als die m- und p-Verbb.; diese Angabe wird durch neuere Verss. an Kaulquappen bestätigt. Ersatz der beiden H der Aminogruppe durch CH_3 erhöhte die Giftigkeit beträchtlich. — Geringe Giftigkeit ist auch bei den *Sulfanilsäuren* zu beobachten. Weifse Ratten vertragen die subkutane Injektion von 0,25 g der Sulfanilsäuren, sowie 0,35 g der *Diacet*derivate ohne schädliche Wrkg. — Lagg. der Sulfanilsäuren und ihrer Diacetderivate (Mol. 196, bezw. 280) von 1,96, bezw. 2,8 : 200 liefsen nur bei der o-Diacetverb. eine schädliche Wrkg. auf Kaulquappen erkennen. Auch in der Sulfanilsäurereihe ist die o-Verb. die differenteste, u. die Einführung der Acetylreste, analog dem Methyl, in die Aminogruppe ruft eine Verstärkung der Wrkg. hervor. — Noch differenter als die Dimethyl-p-aminobenzoesäure ist das Trimethylderivat (p-Brenzbetain). Das in W. ll., jodwasserstoffsaure Salz (Mol. 307) in Lagg. von 3,0 : 400 tötete die Kaulquappen in wenigen Minuten; ebenso wirkten entsprechende Lsgg. des freien Brenzbetains (Mol. 161), während Lsgg. des isomeren Esters ähnlich der Dimethylaminobenzoesäure wirkten. Injektion von 0,1 g des Jodhydrates, bezw. 0,05 g des freien Brenzbetains in den Kehllymphsack von Fröschen ruft binnen einigen Stunden Steifheit der hinteren Extremitäten hervor. Die Muskeln reagierten auch auf starke Ströme nicht mehr. Für das Zustandekommen der Muskelwirkung dürfte die Lagerung der CO-N-Gruppe verantwortlich sein, wenn auch die Fünfwertigkeit des N gewifs von Einfluſs sein dürfte. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 433—37. November 1905. Halle a. S. Pharmakolog. Inst.) RONA.

Erich Meyer, *Über das Verhalten des Nitrobenzols und einiger anderer aromatischer Nitrokörper im Organismus.* In einem Falle von Nitrobenzolvergiftung konnte im Urin neben Nitrobenzol u. Glykuronsäure zu einem beträchtlichen Teil p-Aminophenol — nachgewiesen zunächst durch die Indophenolrk. — aufgefunden werden. (Mit der Indophenolrk. läfst sich p-Aminophenol in einer Verdünnung von 1 : 1600000 nachweisen.) Das p-Aminophenol wurde ferner in zwei Derivaten, als *Diacetylester* und als *Dibenzolester*, dargestellt. *Darstellung des Diacetylesters* aus dem Harn: Der mit HCl versetzte Urin wurde auf dem Wasserbade eingeengt, mit Ä. ausgeschüttelt, mit Soda alkal. gemacht und abermals extrahiert. Das Extrakt wurde bei 40—50° abgedampft, der Rückstand mit Essigsäureanhydrid aufgenommen, eine Stunde am Rückfluſskühler bei 140° gekocht, das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert, der Rückstand mit W. und Tierkohle gekocht. Das Filtrat erstarrt kristallinisch, wurde aus Bzl. umkristallisiert. F. 150°. Zur *Darstellung der Benzoylverbindung* wurde der Rückstand des alkal. Ätherextraktes mit viel Pyridin aufgenommen und unter Kühlung Benzoylchlorid eingetragen. Nach 6 Stunden wurde das Reaktionsgemisch in viel k., verd. H_2SO_4 getropft. Es scheidet sich bald eine braune, kristallinische M. aus. Nach Entfernen der Benzoesäure mit Ä. wurde der Rückstand wiederholt aus h. Chlf. umkristallisiert. F. 230°. — Um die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe im Tierkörper genauer zu verfolgen, stellte Vf. Unterss. an Kaninchen mit Nitrobenzol, p-Nitrophenol, o-Nitrophenol, m-Nitrophenol

an. *Nitrobenzol.* 0,5—0,7 g per os eingeführt, ruft nach 4—6 Stunden leichte Vergiftungserscheinungen hervor. Exspirationsluft wie Urin riechen stark nach Nitrobenzol. Im Urin ist p-Aminophenol durch die Indophenolrk., durch Diazotierung u. Kuppelung mit α-Naphtol, durch die Rotfärbung mit Eisenchlorid nachweisbar. Auf der Höhe der Vergiftung ist das Blut braunrot, mit einem Absorptionsstreifen im Rot. Subkutane Einführung von 0,5 g Nitrophenol führt zu ähnlichen, aber schwereren Vergiftungserscheinungen. — Bei Einführung von 0,01—0,02 g *Phenylhydroxylamin* per os gingen die Tiere am 2. oder 3. Tage zu Grunde. Im Harn konnte aufser *Azoxybenzol* (in Übereinstimmung mit der Angabe von LEWIN) nur p-Aminophenol nachgewiesen werden. Es ist also zu berücksichtigen, dafs der Weg im Tierkörper vom Nitrobenzol zu p-Aminophenol möglicherweise über das Phenylhydroxylamin geht. Ähnlich verhält es sich nach Angaben von SCHMIEDEBERG u. FR. MÜLLER, wie Vf. bestätigen konnte, mit dem Anilin.

Bei Zufuhr von 0,5 g *p-Nitrophenol* per os zeigt das Blut ebenfalls die Streifen in Rot. Nach 1,0 g trat Exitus auf. Ein Teil des p-Nitrophenols wird unverändert ausgeschieden, ein Teil geht in p-Aminophenol über. — Von den drei möglichen Zwischenkörpern bei dem Übergang von Nitrobenzol in p-Aminophenol: Phenylhydroxylamin, Anilin und p-Nitrophenol, konnten die zwei ersteren im Harn nicht, der letztere Körper mittels der MILLONschen Rk., wie mittels der Indophenolrk. nach Reduktion mit Zink u. HCl nachgewiesen werden. Es ist also bewiesen, dafs der Tierkörper Nitrobenzol in p-Aminophenol über das p-Nitrophenol überführt. — *m-Nitrophenol.* Nach Einführung von 0,5 g m-Nitrophenol mit der Schlundsonde bei einem Kaninchen konnte im Harn m-Aminophenol nach der Vorschrift von R. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2118; C. **99**. II. 383) mittels Kondensation mit Phtalsäureanhydrid, unter Mitwirkung von konz. H_2SO_4 als Kondensationsmittel zu einer stark fluoreszierenden Rhodaminbase, nachgewiesen werden. Der Nachweis der Entstehung einer entsprechenden o-Aminoverb. nach Zufuhr von o-Nitrophenol ist Vf. bis jetzt nicht gelungen. — Autolyseverss., in Gemeinschaft mit **S. Weil**, bei Leber u. Milz nach Zusatz von kleinen Mengen Nitrobenzol zeigen, dafs auch hierbei Nitrobenzol in p-Aminophenol umgewandelt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 497—509. 6/1. 1906. [28/11. 1905.] München. II. mediz. Klinik.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Eijkman, *Zur Reinigung des Trinkwassers mittels Ozon.* Vf. weist, unter Heranziehung des Bac. pyocyaneus als Testobjekt, nach, dafs die Temperatur des W. auf die keimtötende Wrkg. des O_3 ohne Einfluſs ist. Dies läfst sich auch von anderen Bakterien sagen; die Schnelligkeit, womit sie vom O_3 abgetötet werden, war unabhängig von der Temperatur. Die mit der Temperatur sich ändernden Faktoren, wie Absorption, chemische Aktivität, Resistenz, erwiesen sich somit ohne Einfluſs auf den desinfektorischen Effekt des O_3. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 155—59. 24/11. 1905. Utrecht. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. Oesten, *Zur Beurteilung der Talsperrenwässer.* Nach Vf. erweckt der von KOLKWITZ (J. f. Gasbel. **48**. Nr. 43; C. **1905**. II. 1685) über Talsperrenwasser veröffentlichte Vortrag den Wunsch nach eingehenderen Unterss., namentlich mancher hydrologischen Vorgänge in solchen Wässern, und deren Einfluſs auf ihren biologischen Bestand. Vf. widerlegt einige Anschauungen von KOLKWITZ und wirft einige wichtige Fragen über das Verhalten des Wassers in Staubecken auf, die sich namentlich auf die horizontale und vertikale Bewegung des Wassers beziehen und auf die davon abhängigen Sedimentierungsvorgänge und Temperaturen

des W. in verschiedenen Schichten. Unbedingt müssen die Wasserbewegungen, namentlich die vertikale Umwälzung, auch auf den biologischen Bestand des W. von Einfluſs sein, ebenso eine auf der Oberfläche vorhandene Eisschicht, was Vf. näher erörtert. Im Sommer werden andere Verhältnisse Platz greifen als im Winter. Der guten Meinung, welche KOLKWITZ über das Talsperrenwasser äuſsert, würde man sich erst dann anschlieſsen dürfen, wenn durch wirklich eingehende Unterss. nachgewiesen werden könnte, daſs natürliche Vorgänge im W. eines Beckens, wie die vom Vf. berührten, auf die Güte des W. in hygienischer Beziehung ohne nachteiligen Einfluſs sind.

Vf. sieht keinen prinzipiellen Unterschied zwischen einer Talsperre und einem natürlichen Seebecken. Das W. beider ist Oberflächenwasser, allen Einflüssen ausgesetzt, denen dieses unterliegt, und bedarf, um für den hauswirtschaftlichen Gebrauch des Menschen zu dienen, einer besonders sorgfältigen und wirksamen Reinigung, und zwar um so mehr, als dasselbe meist klar, ohne Trübungskörper und daher kaum mit Erfolg in der Zurückhaltung von Bakterien und Keimen zu filtrieren ist. Gerade wegen seiner Klarheit kann das Talsperrenwasser gefährlich werden, weil es deshalb von den Konsumenten als einwandfrei angesehen wird. Man denke nur an diejenigen Quellen, die der Verunreinigung der Bodenoberfläche ausgesetzt sind, dies äuſserlich nicht verraten u. doch zur Ursache von Epidemien geworden sind. Dieser Eigenschaft des W. gegenüber kann ein Sandfilter als Bakterienfilter nur beschränkte Wirksamkeit haben. Daſs eine Filtration durch lockeren Wiesenboden wirksamer sein oder gar dem W. Eigenschaften und Wert des Grundwassers verleihen könnte, ist kaum anzunehmen; aber auch über Ergebnisse der Filtration von Talsperrenwasser scheinen genaue und erschöpfende Beobachtungen zu fehlen. (J. f. Gasbel. 48. 1142—44. 23/12. 1905.) PROSKAUER.

H. Will, *Welche Krankheitserscheinungen ruft Sarcina hervor, und welche Kampfmittel besitzen wir gegen jene?* Bericht über die im Anschlusse an die 29. ordentl. Mitgliederversammlung der wissenschaftl. Stat. f. Brauerei in München gehaltenen Vorträge. Vf. bespricht die durch Sarcina hervorgerufenen Veränderungen der Biere und die Faktoren, welche auf die Entstehung der Krankheit einen Einfluſs haben. Die Sarcinen bewirken eigenartige Geruchs- und Geschmacksveränderungen; der Geschmack wird, wahrscheinlich durch B. von Milchsäure, schwach sauer u. sogar direkt sauer. Geringe Geschmacksveränderungen eines mit Sarcina infizierten Bieres konnten durch Filtration fast ganz zum Verschwinden gebracht werden. Das Bier wird zugleich durch Sarcina eigenartig getrübt und wurde auch in einem Falle heller. Seltener dürfte die durch Sarcina hervorgerufene Krankheit des „Fadenziehens“ sein. Oft kommen Eiweiſsausscheidungen, meist in Form feingranulierter Flocken, aber auch in Häutchen vor, die wahrscheinlich infolge Säurebildung erst durch die Sarcinaentw. veranlaſst werden. Eine stärkere Sarcinaentw. im Bier muſs dieses nicht immer krank machen; die Krankheitserscheinungen machen sich in der Regel erst in den späteren Stadien, während der Lagerung und Reife des Bieres oder erst in den Transportgebinden und beim Flaschenbier geltend.

Die Zus. der Würze ist ein ganz wesentlicher Faktor bei der Sarcinakrankheit. Stark gehopfte Biere sind so gut wie immun gegen Sarcina. Niedervergärende Hefe disponiert ein Bier mehr als hochvergärende; hoher Gehalt an A. schützt ebensowenig wie hoher CO_2-Gehalt gegen die Infektion. Temperaturen von 5—7° begünstigen die Erkrankung durch Sarcinaorganismen während der Lagerung.

Vf. kennzeichnet die Wege, auf denen die Sarcinen in den Betrieb gelangen u. sich hier verbreiten können. Das W. z. B. ist weniger als Infektionsherd, als vielmehr als Verbreiter der Infektion zu fürchten. Schlieſslich werden die Mittel zur Verhütung der

Krankheit besprochen. (Z. f. ges. Brauw. **28**. 817—20. 833—36. 9. u. 15/12. 1905. München. Mittlg. d. wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) PROSKAUER.

M. Wintgen, *Über Bombage von Konserven.* Die durch Gasbildung hervorgerufene Bombage von Konserven ist bisher stets auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückgeführt worden. Vf. hat neuerdings einen Fall beobachtet, in welchem die Gasbildung durch einen chemischen Prozeſs veranlaſst worden ist. Es handelt sich um galvanisch verzinnte, mit Fleisch gefüllte Büchsen. Während das in der Konservenfabrik für gewöhnlich verarbeitete Weiſsblech auf 100 qcm Blech 0,78 g Zinn enthielt, betrug der Zinngehalt bei den hier vorliegenden Büchsen für die gleiche Fläche 0,048—0,070 g Zinn, also nur 6—10% obiger Menge. Diese dünne Zinnschicht wird durch das Ziehen des Bleches stark angegriffen und rissig. Das Aussehen der Konserven war normal, sie waren völlig steril. Nur hatte das Fleisch in einzelnen Büchsen einen etwas metallischen Geruch und Geschmack. Die Rk. der Bouillon war teils amphoter, teils schwach alkal. gegen Lakmuspapier. Das Vol. des in den verschiedenen Büchsen angesammelten Gases betrug 30—65 ccm, es enthielt 66,7—84% Wasserstoff. Der zu 100% fehlende Gasrest war vorwiegend Stickstoff. Es scheint, als sei der ursprünglich in Form der Luft vorhanden gewesene Sauerstoff vom Fleische absorbiert. CO_2 und CH_4 waren nicht vorhanden. Die Büchsenwandungen zeigten einen körnigen Ansatz von 0,1—0,2 g Menge, der auf wasserfreie Substanz berechnet folgende Zus. hatte: 0,82% Sn, 56,78% FeO, 41,76% P_2O_5. Das Zinn dürfte nur mechanisch beim Abkratzen des Ansatzes mit hineingekommen sein, so daſs die M. lediglich Ferrophosphat ist. Starke Bouillon besitzt infolge ihres Gehalts an primären Alkaliphosphaten und organischen SS. — vornehmlich wohl Milchsäure — schwach saure Rk., u. es erschien wahrscheinlich, daſs hierauf die beobachteten Erscheinungen zurückzuführen sind. Ein Vers. bestätigte diese Annahme. Somit ist die Ursache für das Auftreiben der Konservenbüchsen in der ungenügenden Verzinnung des Büchsenmaterials zu suchen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 757—61. 15/12. 1905. Hyg.-chem. Lab. der Kaiser-Wilhelmsakademie.) WOY.

H. Freriehs und **G. Redenberg**, *Über die Zusammensetzung unreifer Erbsen und konservierter Erbsen.* Vff. haben in 11 Proben frischer, zum Teil an verschiedenen Standorten gewachsener Erbsen, sowie in 7 Proben konservierter Erbsen verschiedener Gröſse den Gehalt an W., Zucker, Stärke, N-Substanz, Rohfaser, Rohfett und Asche, ferner in der durch leichtes Abpressen der konservierten Erbsen erhaltenen Brühe den Gehalt an Zucker, Stärke, N-Substanz, Asche, NaCl u. Extrakt bestimmt, wobei sie die verschiedenen Erbsenproben nach 4 Korngröſsen — klein, mittel, groſs und sehr groſs — sortierten. Aus den gewonnenen, in Tabellen zusammengestellten Resultaten ergibt sich, daſs die Zus. der jungen Erbsen in Bezug auf den Aschengehalt, den Gehalt an Rohfaser, Rohfett u. N-Substanz erheblichen Schwankungen nicht ausgesetzt ist. Auch der Gehalt an Gesamt-Kohlehydraten bewegt sich in verhältnismäſsig engen Grenzen, zwischen 50,18 und 55,90%. Dagegen schwankt der Gehalt an Zucker nicht nur mit dem Reifezustand, sondern auch bei gleichen Korngröſsen ganz erheblich, z. B. bei ganz jungen Erbsen zwischen 16,05 u. 28,37%, bei mittleren zwischen 10,33 u. 17,60%, bei den reiferen zwischen 4,97 und 13,61%. Ähnliche Unterschiede weisen auch die Konservenerbsen auf, wenn auch nicht so erhebliche.

Bei derartigen Schwankungen des Zuckergehalts kann aus der Best. des letzteren die Frage, ob ein künstlicher Zuckerzusatz stattgefunden hat, natürlich nicht entschieden werden. Nun besitzt aber die von den Konservenerbsen eingeschlossene Fl. einen erheblich höheren Zuckergehalt, als die betreffende Brühe; demnach

gleicht sich der Zuckergehalt durch die Membranen der Erbsen selbst nach dem Konservierungsprozeſs nicht aus. Ebenso trat bei einem bei der Konservierung stattgehabten Zuckerzusatz ein Ausgleich des Zuckergehaltes nach mehrtägigem Stehen noch nicht ein. Ob ein Ausgleich bei längerer Aufbewahrung und ob ein solcher überhaupt stattfindet, wird durch weitere Unterss. sich nachweisen lassen. Findet ein Ausgleich nicht statt, so wäre der Nachweis eines Zuckerzusatzes leicht zu erbringen, zumal ein Zuckerzusatz doch nur bei zuckerarmen, ausgereiften Erbsen zu erwarten ist. — Schliefslich haben Vff. durch einige Verss. die Zuckerart, welche in den jungen Erbsen enthalten ist, als Rohrzucker identifiziert. (Arch. der Pharm. **243**. 675—83. 30/12. 1905. Braunschweig. Pharm. Inst. u. Lab. für Nahrungsmittelchemie.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

R. Thiele, *Die Verarbeitung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroorganismen.* Vf. beschäftigt sich eingehend mit dem Verhalten des *Azotobacter chroococcum*. Die Gewinnung von Reinkulturen wurde durch einen bisher nicht beachteten Organismus, Bac. molestus n. sp., sehr erschwert. Die N-sammelnde Tätigkeit des Azotobacter, die in den Kulturen des Vfs. nur eine relativ schwache war, hängt jedenfalls stark von der Aktivität des verwendeten Stammes, der Art der Ernährung u. von äufseren Bedingungen ab. Auch sein Verhalten auf festen Nährböden ist, wie Vf. zeigt, von Zufälligkeiten abhängig u. bedarf noch weiteren Studiums. In hochgelegenen Gebirgsböden konnte die typische Form des Azotobacter nicht nachgewiesen werden. Ein strikter Beweis, dafs Azotobacter im Boden selbst oder in einem vergleichbaren Medium N sammelt, ist noch nicht erbracht. Auch Verss. des Vfs. mit sterilem, mit unbehandeltem und mit künstlichem Boden haben bisher zu keinem positiven Ergebnis geführt. Während eines Jahres alle 14 Tage vorgenommene N-Bestst. in dem Boden einer 2 a grofsen Parzelle (Brache) liefsen trotz sorgfältigster Probenahme keine Zunahme des N erkennen. Die unregelmäfsigen, starken Schwankungen des N-Gehalts liefsen sich auch durch die jeweilig gefallenen Regenmengen nicht erklären. Die heutige Methodik gestattet nicht, von einer kleineren Bodenfläche eine gröfsere Anzahl untereinander harmonierender Proben zu entnehmen. Aus Beobachtungen über die Temperatur, die auf und in bestandenem, bezw. unbestandenem Kulturboden herrscht, ergab sich, dafs die für die Entw. des Azotobacter günstige Temperatur (zu 20—35° angenommen) nur an relativ wenigen Tagen vorhanden ist. Die Annahme, dafs die im Laboratorium festgestellte Eigenschaft des Azotobacter, N zu sammeln, eine ihm spezifisch anhaftende ist, ist durch nichts bewiesen. Seine Wirkungsweise im Boden ist jedenfalls noch gänzlich unbekannt. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 161—238. 8/12. 1905. Breslau. Inst. f. landw. Pflanzenproduktionslehre.) MACH.

H. Wilfarth, H. Roemer und **G. Wimmer**, *Über die Vertilgung der Nematoden durch Behandlung des Bodens mit Schwefelkohlenstoff und deren Wirkung auf die Zuckerrüben.* Im Anschlufs an die früheren Unterss. über die Wrkg. der Nematoden auf Ertrag und Zus. der Zuckerrüben (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1; C. **1903**. I. 662; vgl. auch Z. f. angew. Ch. **17**. 1719; C. **1904**. II. 1753 und Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1905**. 1; C. **1905**. I. 897) wurden Vegetationsverss. durchgeführt, bei denen auf einem stark nematodenhaltigen Boden direkt und nach 3-, bezw. 14-tägiger Behandlung mit CS_2 Rüben gezogen wurden. Alle Töpfe erhielten eine gleichmäfsige kräftige Grunddüngung. Die Verss. lassen erkennen, dafs durch CS_2 ...h nach der kürzeren Einw. eine völlige Vernichtung der Nematoden herbei-

geführt und eine bedeutende Ertragssteigerung hervorgerufen wurde. Die Art der Veränderung der einzelnen Pflanzenbestandteile unter der Einw. der Nematoden war derartig gleichmäfsig mit der früher beobachteten, dafs beide Verss. als gleichwertig anzusehen sind. Den Rüben wurden, den nicht geschädigten gegenüber, entzogen: 59,6% N, 62,12% P_2O_5, 70,87% K_2O und 44,5% MgO. Die Na_2O-Aufnahme in der Rübe selbst war nur um 13,35% vermindert, im Kraut und demgemäfs auch in der ganzen Pflanze um 5,26, bezw. 3,27% erhöht; es war demnach auch hier ein reichlicher Na_2O-Ersatz eingetreten. Ebenso fand wie früher eine gesteigerte CaO-Aufnahme statt. Vermutlich infolge von N-Mangel war unter der Einw. der Nematoden der Zuckergehalt der Trockensubstanz etwas erhöht, die Gesamtproduktion aber von 106,10 auf 77,77 g erniedrigt. Der Nichtzuckergehalt sank von 2,60 auf 1,38%, während sich der Quotient von 87,71 auf 93,70 erhöhte. Trotz der Schädigung folgten die Rüben den allgemeinen Ernährungsgesetzen, soweit sie durch Neubildung von Wurzeln dazu befähigt werden.

Gelingt es, eine Desinfektion des Bodens im Grofsen einigermafsen wirksam durchzuführen, so mufs zweifellos der Nematodenschaden wesentlich eingeschränkt oder sogar verhindert werden können. Es wird sodann eingehend erörtert, welche Nutzanwendungen sich aus den Resultaten der vorliegenden Verss. für die Praxis ableiten lassen, und welche Mafsnahmen hinsichtlich der Kultur und der Düngung zunächst zweckmäfsig erscheinen. Feldverss. sollen hierüber weitere Aufklärung bringen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 1—18. Bernburg. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

H. G. Söderbaum, *Zur Kenntnis der Faktoren, welche die Düngewirkung der Knochenmehlphosphorsäure beeinflussen.* Mehrjährige Vegetationsverss., in denen die Wrkg. der P_2O_5 des Knochenmehls mit der einiger anderer *Phosphate* verglichen, sowie die Einw. verschiedener N-Dünger auf die P_2O_5-Wrkg. studiert wurde, haben zu folgenden hauptsächlichsten Ergebnissen geführt: 1. Das *Knochenmehl* hat in Ggw. von NH_4-Salzen (oder organischen N-Verbb.) ausnahmslos gröfsere Erträge geliefert als da, wo N nur als Natriumnitrat gegeben wurde. (Ähnlich verhielten sich Algierphosphat und präzipitiertes Tricalciumphosphat.) — 2. Diese Ernteteigerung ist bei gemischter Salpeter- und Ammoniakdüngung als auch bei ausschliefslicher Ammoniakdüngung zu Stande gekommen; im letzteren Falle erreichten die Mehrerträge ihr Maximum. — 3. Die Körnererträge sind an der Steigerung durchgängig stärker beteiligt gewesen als die Stroherträge, besonders wenn mit organischen N-Verbb. gedüngt wurde. — 4. Die durch NH_3-Beigabe bewirkte Ernteteigerung hat von Jahr zu Jahr je nach den Witterungsverhältnissen in ziemlich weiten Grenzen geschwankt. In günstigen Fällen ist (nach Knochenmehl) die Gesamternte mehr als verdoppelt, die Körnerernte beinahe verdreifacht worden. — 5. Bei *Superphosphat, Thomasmehl* und präzipitiertem Dicalciumphosphat hatte NH_3-Beigabe keine derartige Ertragserhöhung zur Folge, vielmehr konnte in einzelnen Fällen eine wenn auch nur unbedeutende Ertragsverminderung festgestellt werden. — 6. Bei gleichzeitiger Abwesenheit von gröfseren CaO-Mengen und Ggw. von NH_4-Salzen ist es gelungen, durch Knochenmehl eine reichlich ebensogrofse P_2O_5-Wrkg. zu erzielen wie durch Superphosphat. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 247—62. 8/12. 1905. Stockholm.) MACH.

Gabriel Bertrand, *Über die vorteilhafte Verwendung des Mangans als Dünger.* In Verfolgung seiner früheren Unterss. über die physiologische Bedeutung des Mn, das nunmehr zu den unentbehrlichen Elementen für das Leben der Zelle zu rechnen ist, hat Vf. auch die Frage studiert, inwieweit Mn als Mittel zur Erhöhung der Fruchtbarkeit des *Bodens* verwendbar ist. Da die Kulturböden einen erheblichen Gehalt an Mn aufweisen, erschien es von vornherein zweifelhaft, ob die Zufuhr so

kleiner Mengen Mn, wie sie hier in Betracht kommen, eine nennenswerte Wrkg. ausüben könnte. Bei einem in Gemeinschaft mit **L. Thomassin** ausgeführten Parzellenvers. mit Hafer auf einem Boden mit 0,057% Mn (davon 0,024% l. in sd. Essigsäure) wurde durch Beigabe von 1,6 g Mn pro 1 qm in Form reinen Mangansulfats eine Erhöhung der Gesamternte um 22,5%, der Ernte an Körnern um 17,4%, der Strohernte um 26,0% erzielt. Das Ergebnis ist demnach für die Verwendung des Mn bei der Düngung sehr ermutigend und würde ähnliche Verss. mit anderen seltenen Elementen, denen man eine physiologische Rolle zuweist, gerechtfertigt erscheinen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1255—57. [26/12.* 1905.].) MACH.

Julius Stoklasa, *Der Proteïngehalt der Gerste und die Kalidüngung.* Vf. weist die Replik REITMAIRs (s. S. 154) zurück und hält seine früheren Behauptungen, zu deren Stütze noch einige Arbeiten anderer Autoren zitiert werden, vollinhaltlich aufrecht. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 1127—36. Dez. 1905.) MACH.

O. Reitmair, *Die bedrohte Existenz der österreichischen Gerstenproduktion und ihre Rettung durch Herrn Prof. Stoklasa.* Vf. weist die Angriffe STOKLASAs (s. vorst. Ref.) zurück u. betont, daſs STOKLASAs letzte Ausführungen nicht als Widerlegung des vom Vf. erbrachten Beweismaterials angesehen werden können. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 1137—40. Dez. 1905.) MACH.

Henry Prentiss Armsby und **J. August Fries**, *Energiewerte des roten Kleeheues und des Maisschrots.* In Fortsetzung früherer Unterss. über die Nutzbarkeit des Thimothyheues (Landw. Jahrb. **33**. 665) haben Vff. bei demselben Jungstier in 4 Perioden von je 21 Tagen (einschlieſslich der Vorperiode von 11 Tagen) die Umsetzungen verfolgt, welche die verdauliche Substanz von Kleeheu und Maisschrot, das in der 3. und 4. Periode neben dem vorher allein verfütterten Heu verabreicht wurde, im tierischen Organismus erfahren. Die Respirationsprodd. u. die von dem Tiere abgegebene Wärme wurde mit Hilfe des früher (Agric. Exper. Stat. Rec. **15**. 1037) beschriebenen Respirationskalorimeters an den 2 ersten Tagen der eigentlichen Untersuchungsperiode bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich der Hauptsache nach in folgender Weise zusammenfassen: Die Verdauungskoeffizienten des Maisschrots stellten sich in der 4. Periode, in der gröſsere Mengen gegeben wurden, erheblich höher; wahrscheinlich haben hier Änderungen in der Verdaulichkeit des Heues und andere Versuchsfehler die Endwerte in geringerem Maſse beeinfluſst. Ferner scheint unter dem Einflusse der groſsen Kohlehydratzufuhr im Maisschrot eine Abnahme der scheinbaren Verdaulichkeit des Gesamt- und des Reinproteïns stattzufinden. Die umsetzbare Energie, d. i. der im Körper in kinetischer Form umsetzbare Teil, betrug bei Kleeheu (aus der 1. und 2. Periode berechnet) im Mittel 43,4% der Gesamtenergie u. 75,85% der Energie des verdauten Stoffes, beim Maisschrot nach der 3., bezw. 4. Periode 64,16, bezw. 77,68% der Gesamtenergie u. 75,06, bezw. 85,53% der Energie des verdauten Stoffes. Diese Differenzen sind wahrscheinlich auf den Einfluſs der Beigabe des Schrots auf die Verdaulichkeit des Heus zurückzuführen. Die reine nutzbare Energie, d. i. der Nettobetrag, den die Nahrung zur Erhaltung der potentiellen Energie im Körper geliefert hat, stellte sich beim Kleeheu auf 36,42% (bei Thimothyheu 62,9%) und beim Maisschrot auf 77,76, bezw. 76,2% der umsetzbaren Energie. Auch die vorliegenden Unterss. bestätigen, daſs der relative Wert der verschiedenen Futtermittel für die Erhaltung nicht proportional der umsetzbaren Energie oder dem physiologischen Nutzwert ist; die hierauf basierten Erhaltungswerte sind nicht nur viel zu hoch, sondern auch relativ nicht annähernd korrekt. Von der nutzbaren

Energie (prozentische Nutzbarkeit), gemessen durch die Abnahme des Gewebeverlustes bei einer Ration, die noch unterhalb der zur Erhaltung nötigen liegt, ist die prozentische Nutzbarmachung zu unterscheiden, die den Prozentsatz an wirklich als Gewinn aufgespeicherter nutzbarer Energie darstellt. Da bei der Umwandlung der assimilierten Nahrung in Gewebe anzunehmen ist, daſs noch ein anderer Energie verbrauchender Prozeſs mit ihr vorgehen muſs, ist zu erwarten, daſs die prozentische Nutzbarmachung entsprechend kleiner ist als die prozentische Nutzbarkeit. In Übereinstimmung mit den bei Thimothyheu gefundenen Werten ergab sich, daſs von der nutzbaren Nettoenergie des Maisschrots 36,02 % bei der Arbeit der Gewebebildung verbraucht und nur 63,98 % als Gewinn aufgespeichert werden. Vff. berechnen schlieſslich für Thymothyheu, Kleeheu, Wiesenheu (nach von KELLNER ermittelten Zahlen) und Maisschrot die Verteilung der Energie in die verschiedenen Exkrete, in den Verbrauch bei der Verdauung und Assimilation, den Verbrauch bei der Gewebebildung und in den sich ergebenden Gewinn an Gewebe. Die relativen Werte für diese 4 Futtermittel lassen wiederum erkennen, daſs weder der Erhaltungswert noch der Wert für produktive Zwecke der umsetzbaren Energie proportional ist. Die Bedeutung der vorliegenden Unterss. liegt nach Vff. hauptsächlich darin, daſs wenigstens der qualitative Beweis für das Vorhandensein von Differenzen zwischen den genannten Werten erbracht ist. (Landw. Jahrb. **34**. 861—923. 18/12. 1905. Bureau f. Tierindust. d. Abt. f. Landw. d. Vereinigt. Staat. u. Landw. Vers.-Stat. d. Staats-Kolleg. Pennsylvanien.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Franz Hundeshagen, *Künstliche Erzeugung eines typischen Magnesioferrits.* Bei Autoklavenverss. über die Wrkg. des Kesselspeisewassers auf Eisen war unbeabsichtigt eine $MgCl_2$-Lsg. so konz. worden, daſs die Konzentration gleich dem in seinem Kristallwasser geschm. $MgCl_2$ geworden war. Der Druck hatte 22 Atm. nicht überschritten. Die konz. Lsg. enthielt nach der Abkühlung zum Teil magnetische Eisenoxyde, Magnesiumhydrat, Eisenoxydulhydrat und $FeCl_2$. Die verwendeten Eisenstücke waren mit einer schwärzlichen Haut Fe_3O_4 bedeckt. An denjenigen Teilen, welche zuletzt in das geschm. $MgCl_2$ eingetaucht hatten, zeigte die Oberflächenschicht (auſser bei den unverändert gebliebenen Eisenproben) eine wesentlich übereinstimmende kristallinische Beschaffenheit. Es waren glänzende Oktaeder, die in der Achse 0,1—0,2 mm maſsen und bei der Berührung mit der Nadel zersplitterten. Sie waren unmagnetisch und bildeten nach der Analyse das Prod. Fe_2MgO_4, *Magnesioferrit, künstlicher Eisenoxyd-Magnesia-Spinell*, der durch stärkere SS. wie der natürliche leicht zers. u. aufgel. wird. Ggw. von viel Lösungswasser hindert die Entstehung der Verb. auch bei 25 Atm.

Zum Schluſs werden andere Darstellungsweisen künstlicher Spinellmineralien beschrieben. (Chem.-Ztg. **30**. 4—5. 3/1. Stuttgart. Lab. von HUNDESHAGEN u. PHILIP.) MEUSSER.

F. E. Suess, *Über Perthitfeldspate aus kristallinischen Schiefergesteinen.* Vf. beschreibt Beobachtungen über Perthitfeldspate aus mährischen und nieder-österreichischen kristallinen Schiefern, sowie Parallelverwachsungen von Orthoklas und Plagioklas, in denen der Plagioklas als „Wirt“ fungiert, er nennt dieselben *Antiperthite*. Die letzteren finden sich am schönsten in hypersthenführenden Granuliten und Gneisen (nordwestlich von St. Pölten, Hadoletz bei Krzischanau in Mähren). Ein basischer Oligoklas enthält hier spindelförmige, bisweilen durch die Endfläche abgeschlossene, bis 0,01 mm dicke Körper, die nach Licht- u. Doppelbrechung als Orthoklas bestimmbar sind. Die B. dieser Körper erklärt Vf. mit BECKE durch

Zerfall eines labilen Mischkristalls, wobei der Gebirgsdruck die Entmischung beeinflufst hat. Weder die Spindeln der Perthite, noch der Antiperthite sind protogene Reste aus einem früheren Zustande des Gesteins, sondern typomorph, d. h. sie entsprechen dem chemischen Gleichgewicht des betreffenden kristallinischen Schiefers. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien **54**. 417—30; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 361—63. 30/12. 1905. Ref. HLAWATSCH.) HAZARD.

Z. Weyberg, *Einige Worte über das Silikat $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$.* Die Mischungen $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nRO$ geben mit grofsem Überschufs der alkal. oder erdalkal. Salze bis zur oder über die Schmelztemperatur erhitzt im allgemeinen die Alumosilikate, amorph oder kristallinisch, von der Zus. der ursprünglichen Mischung oder von einer anderen, doch stets so, dafs $SiO_2 : Al_2O_3$ nicht gröfser ist als 2 : 1. Unter gleichen Umständen geben die Mischungen $2SiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot nRO$ dagegen spinellartige Verbb., und zwar in komplizierten schmutzigen Mischungen, aus denen ein reiner Körper kaum auszuscheiden ist. Die Mischung $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$ gibt mit grofsem NaCl-Überschufs bekanntlich Natriumalumochlorsodalith; nimmt man hingegen $2SiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot Na_2O$ (3 g auf 30 g NaCl), so resultiert das Ferrisilikat $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$. Bedingung dabei ist, dafs das NaCl stets eine zähe Schicht auf der Oberfläche der Schmelze bildet, und dafs das Material vorher recht sorgfältig zerrieben wird. Das Silikat bildet ein schön kristallinisches, glänzendes Pulver von gelblich olivengrüner Farbe, in dem man u. Mk. stark doppelbrechende, gerade auslöschende, dünne Prismen findet. Die Analyse ergab 52,08 SiO_2, 34,43 Fe_2O_3, 13,40 Na_2O. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1905**. 717—19. [1/12.* 1905.] Warschau. Mineralog. Univ.-Lab.) HAZARD.

U. Grubenmann, *Über Pneumatolyse und Pegmatite mit einem Anhang über den Turmalinpegmatit vom Piz Cotschen im Unterengadin.* Vf. behandelt Wesen u. Wirkungsweise der Pneumatolyse, anknüpfend an ARRHENIUS': „Zur Physik des Vulkanismus". Im 2. Teile behandelt er die Natur und Entstehungsweise der Pegmatite. Ihre Ausbildung verdanken dieselben teils der Pneumatolyse, bei deren Vorherrschen die gesetzmäfsige Ausscheidungsfolge fehlt. Anderenteils sind es Erstarrungsprodd. aus dem Magma, wofür die schriftgranitische Verwachsung von Quarz und Feldspat als Erstarrungsprod. des eutektischen Gemisches beider Komponenten spricht. Daher sind die verschiedenen Arten der Pegmatitgänge auch an ganz bestimmte Eruptivgesteine gebunden. Weitaus am bekanntesten sind die die Granite begleitenden Pegmatite. Von den weniger häufigen der dioritischen, gabbroiden, peridotitischen, sowie foyaitisch-theralithischen Magmen gibt Vf. eine kurze Charakteristik mit Literaturangabe. Im 3. Teil beschreibt Vf. den Schiefergneisen konkordant eingelagerten Pegmatit des Piz Cotschen. Derselbe besteht aus Quarz, Feldspat, Muscovit, bis 20 cm langen Turmalinen und accessorischem Granat. Die empirische Formel des Turmalins ist $Si_{10}B_{12}Al_{23}(Fe,Mg)_{12}Na_4H_{20}O_{150}$. Der Muscovit enthält etwas Meroxen (62,5 : 1). Der Feldspat (beinahe Albit) besteht aus 12 Natron-, 2 Kali- u. 1 Kalkfeldspatteilen. (Vierteljahrsschrift d. naturf. Ges. Zürich **49**. 376—91; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 384—85. 30/12. 1905. Ref. PREISWERK.) HAZARD.

J. V. Elsden, *Über den Ursprung gewisser Pegmatitadern.* Vf. nimmt an, dafs die häufig gefalteten Pegmatitadern in ungefalteten südschwedischen Graniten von angrenzenden Eruptionsgebieten aus injiziert wurden. Sie wurden durch die Bewegungen des bereits zähflüssigen Magmas beeinflufst, ähnlich wie W. in Sirup, u. wurden erst fest, nachdem der Granit erstarrt war. (Geol. Mag. New Ser. Dec. V. **1**. 308—15. London; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 386—87. 30/12. 1905. Ref. BUSZ.) HAZARD.

Ernest Gourdon, *Körnige Eruptivgesteine des Grahamlandes, gesammelt von der Südpolarexpedition des Dr. Charcot.* In dem antarktischen Gebiet, das nach dem Kap Horn zu vorstöfst, wurden fast nur Eruptivgesteine gesammelt. In der vorliegenden Mitteilung werden augenscheinlich eine Reihe bildende Amphibolgranite, quarzführende Diorite u. uralitisierte Gabbros beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1036—38. [11/12. 1905.*].) HAZARD.

E. Börnstein, *Über die Zersetzung der Steinkohle bei geringer Hitze.* Eine Reihe von acht, durch Zus. u. geologisches Alter sich unterscheidenden *Steinkohlensorten* aus einer ober-, einer niederschlesischen und sechs rheinisch-westfälischen Gruben wurde in Mengen von je 3—5 kg in der Weise trocken destilliert, dafs immer erst, wenn die der bisherigen Temperatur entsprechende Zers. vollendet war, eine Temperatursteigerung eintrat, und die Erhitzung so bis auf 450° ausgedehnt. Es ergab sich, dafs die festen Destillationsrückstände in ihrer Zus. einander wesentlich näher standen, als die angewandten Kohlen, aber doch noch wesentliche Verschiedenheiten der Zus. zeigten. Die wässerigen Destillate ordneten sich der Menge nach in der gleichen Reihenfolge wie die O-Zahlen der Rohprodd. Sie enthielten kleine Mengen NH_3 u. H_2S, ferner Brenzkatechin (aufser bei einer Shamrock-Fettkohle); Phenol war dagegen nur in einem Falle und nur spurenweise vorhanden. Die gasförmigen Destillationsprodukte liefsen keine mit den der angewandten Kohlen korrespondierenden Verschiedenheiten erkennen; sie sind gegen die durchschnittlichen Steinkohlenleuchtgase und Braunkohlenschwefelgase durch gröfseren Reichtum an schweren KW-stoffen (5—14 %), sowie an Methan und Homologen (55—76 %) und durch geringeren an freiem H (5—16 %) gekennzeichnet. Von den Teeren zeigten sieben D. 0,95—0,98, der achte, aus Altendorfer Eifskohle, D. 1,03; alle waren klar. Ihre H- und O-Zahlen entsprachen ungefähr denen der angewandten Kohlensorten, den O-Zahlen entsprachen auch die Mengen der höheren Phenole. Bei der Dest. begannen die aus der Fett-, Gas- und Flammkohle stammenden Teere bei ca. 70—80°, der aus der Eifskohle erst bei 115° zu sieden. Anilin, Thiophen, Naphtalin u. Anthracen waren nicht vorhanden; dagegen zeigten die sieben leichteren Teersorten einen zwischen 0,3 und 2 % schwankenden Gehalt an Paraffinen (F. 55—60°); der achte, höher siedende Teer lieferte in seiner höchsten Fraktion, ca. 375—435°, kein Paraffin, vielmehr liefs sich daraus eine kleine Menge grünlichgelber Kriställchen gewinnen, die als Isomethylanthracen anzusprechen sind. Versa. mit ähnlichen Kohlensorten (aus Baaker Mulde und von Zeche Hamburg) zeigten, dafs auch daraus Teere gewonnen wurden, welche statt der Paraffine höhere aromatische KW-stoffe enthalten. Danach gelangt man zu dem Schlusse, dafs in den geologisch älteren u. H-ärmeren Kohlen infolge der längeren Zeit ihres Bestehens und des daher weitergehenden Zersetzungsprozesses eine engere Aneinanderlagerung der C-Atome stattgefunden habe, als deren Ergebnis man die aromatischen KW-stoffe statt der Paraffine auftreten sieht. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. Teil. 1. Hälfte. 141—42. [21/9. 1904.*] Vortrag, gehalten auf der 76. Versammlg. zu Breslau.) PRAGER.

A. Monke und **F. Beyschlag**, *Über das Vorkommen des Erdöles.* Durch die Unters. in erster Linie der deutschen Vorkommnisse gelangen die Vff. zu folgenden Schlüssen: 1. Erdöl entsteht nicht auf anorganischem Wege, weil es den archäischen Schichten fehlt. — 2. Es entsteht vielmehr nur in sedimentären, fossilführenden Schichten, und zwar nicht aus verkohlten, sondern aus verfaulten Resten. — 3. Die Fäulnisprodd. erhalten sich zunächst wesentlich in tonigen Ndd. des Meeres und des süfsen W. — 4. Sie wandern von hier durch Vermittlung von Gebirgsspalten aufwärts und konzentrieren sich in sandigen, selten kalkigen Schichten nahe der

Spalte zu sekundären, tertiären etc. Lagerstätten. — 5. Dabei bildet ein zu einer Antiklinale aufgestauchter Schichtenkomplex wechselnd durchlässiger und undurchlässiger Schichten nicht selten ein besonders günstiges Reservoir für die auf der Spalte aufgestiegenen Erdölmengen. — 6. Die Menge des zu einer nutzbaren Lagerstätte vereinigten Erdöles schliefst dessen Entstehung aus einer einzigen primären Schicht aus, sie setzt daher stets eine Mehrzahl primärer bituminöser Schichten voraus, die durch einen Gebirgsbruch miteinander kommunizieren. — 7. Die Entstehung des leichtfl. Erdöles aus dem primären Gesteinsbitumen erfolgt nicht durch Vulkanismus, sondern durch Salzwasser unter Mitwirkung von Druck und Wärme. (Z. f. prakt. Geologie **13**. 1—5. 65—69. 421—26. [25/12.* 1905.].) ETZOLD.

Ernst Jänecke, *Theorie des Entstehens der Kalilager aus dem Meerwasser.* Vf. bespricht unter Anlehnung an die bekannten Arbeiten VAN'T HOFFs das vorstehende Thema. (Z. f. angew. Ch. **19**. 7—14. 5/1. 1906. [16/12. 1905.].) MEUSSER.

Analytische Chemie.

Charles Moureu, *Über die Bestimmung der seltenen Gase in den natürlichen Gasgemischen.* Vf. hat seit 1895 Unterss. über das Vorkommen der seltenen Gase in Thermalquellen veröffentlicht und beschreibt das Verf., dessen er sich bedient hat. Es erlaubt die Best. des Gesamtgehaltes an Edelgasen und deren spektrale Unters. Das über wss. und schliefslich geschmolzener KOH gereinigte Gas wird mit CaO und Mg auf Rotglut erhitzt und hierdurch aller O_2 und N_2 absorbiert. Brennbare Gase werden durch Verbrennung über Kupferoxyd entfernt. Kurz vor der PLÜCKERschen Röhre, in welcher die Spektralunters. vorgenommen wird, befindet sich ein Rohr mit Selen zur Absorption von Hg-Dampf. Das übrig bleibende Gas kann volumetrisch gemessen werden. Der App. wird durch eine Figur erläutert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 44—46. [2/1.*].) SACKUR.

H. Neubauer, *Mikrophotographien der für die Nahrungs- und Futtermitteluntersuchung wichtigsten Gramineenspelzen.* Den hohen Wert von Mikrophotographien für diagnostische Zwecke näher beleuchtend, erörtert Vf. an der Hand solcher Photographien den Bau der Spelzen von Triticum sativum, Triticum repens, Secale cereale, Bromus secalinus, Zea Mays, Alopecurus pratensis, Lolium temulentum, Hordum sativum, Avena sativa, Avena fatua, Oryza sativa, Panicum miliaceum, Panicum crus galli, Setaria glauca und Setaria viridis. (Landw. Jahrb. **34**. 973—84. 18/12. 1905. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

M. Scholtz, *Die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure auf jodometrischem Wege.* Das Verf. von WILDENSTEIN (Z. f. anal. Ch. **1**. 323), die H_2SO_4 durch überschüssige $BaCl_2$-Lsg. auszufällen, den $BaCl_2$-Überschufs durch überschüssige K_2CrO_4-Lsg. wegzunehmen und den K_2CrO_4-Überschufs durch die gleiche $BaCl_2$-Lsg. von bekanntem Gehalt bis zur Entfärbung der über dem Nd. stehenden Fl. zurückzutitrieren, ist insofern ungenau, als zwischen $BaSO_4$ und K_2CrO_4 eine — übrigens umkehrbare — Umsetzung: $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons BaCrO_4 + K_2SO_4$ stattfindet. Entzieht man jedoch das $BaSO_4$ der Einw. des K_2CrO_4, so sind die Resultate einwandsfrei. Die Lsg. des Sulfats wird in einem 150 ccm-Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, die h. Lsg. mit 50 ccm $BaCl_2$-Lsg. (8,1456 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ im Liter) versetzt, das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad gestellt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäfs filtriert. Vom Filtrat pipettiert man 100 ccm ab, versetzt sie mit 50 ccm

K_2CrO_4-Lsg. (6,4806 g K_2CrO_4 im l), filtriert wiederum durch ein trocknes Filter, hebt 100 ccm des Filtrats ab, gibt 10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. und 10 ccm 15%ig. HCl hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod durch $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. zurück. Der Gehalt der ursprünglichen Lsg. an SO_4 berechnet sich dann nach der Formel: g SO_4 = $(2{,}25a - 25) \cdot 0{,}0032$, wobei a die Anzahl der verbrauchten ccm Thiosulfatlsg. bezeichnet. Bei geringen Mengen von Sulfat verwendet man zweckmäßig einen 125 ccm-Kolben und setzt je 25 ccm $BaCl_2$- und K_2CrO_4-Lsg. hinzu. Die Berechnung erfolgt in diesem Falle nach der Formel: g SO_4 = $(1{,}5625a - 6{,}25) \cdot 0{,}0032$. — Bei den Filtrationen sind die zuerst durch das Filter laufenden Tropfen wegen stattgefundener Adsorption wegzuschütten. — Die Genauigkeit des Resultats hängt natürlich davon ab, daß die 3 benutzten Lsgg. miteinander übereinstimmen. Zweckmäßig stellt man die $BaCl_2$- und Thiosulfatlsg. auf die K_2CrO_4-Lsg. ein.

Handelt es sich um die Best. des Sulfatgehalts eines W., so wird dieses zur Abscheidung der halbgebundenen CO_2 gekocht u. nach dem Erkalten mit dest. W. auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. 100 ccm dieses W. erwärmt man in einem 125 ccm-Kolben, gibt 10 ccm $BaCl_2$-Lsg. hinzu und füllt nach dem Erkalten mit dest. W. bis zur Marke auf. 100 ccm des Filtrats bringt man wiederum in einen 125 ccm-Kolben, versetzt sie mit 10 ccm K_2CrO_4-Lsg., füllt mit dest. W. auf und benutzt 100 ccm des Filtrats zur Best. Die Berechnung hat nach der Formel: g SO_4 = $(1{,}5625a - 2{,}5) \cdot 0{,}0032$ zu erfolgen. (Arch. der Pharm. **243**. 667—72. 30/12. 1905. Greifswald. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Berg, *Über die Bestimmung der tellurigen Säure und der Tellursäure.* Das vom Vf. ausgearbeitete Verf. beruht auf der B. von Tellurchlorid durch Einw. von HCl-Gas auf die tellurige oder Tellursäure und deren Derivate und die leichte Sublimierbarkeit des Chlorids. Der bei der Best. verwendete App. besteht aus einer Verbrennungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an ihrem einen Ende rechtwinklig umgebogen u. dicht hinter der Krümmung fein ausgezogen ist. Diese Röhre wird in einen Verbrennungsofen gelegt, der ausgezogene Teil nach unten gedreht und durch einen Gummistopfen mit 2 kleinen, hintereinandergeschalteten, mit je 5 ccm W. beschickten U-Röhren verbunden. Das andere Ende der Verbrennungsröhre wird mit einem HCl-Entwickler in Verb. gebracht. Die zu analysierende Substanz befindet sich in einem Porzellanschiffchen im Rohr in der Nähe der Krümmung. Man verdrängt zunächst durch HCl die Luft aus dem App., mäßigt dann den Gasstrom und erhitzt die Röhre rasch, ohne sie auf Rotglut zu bringen. Mit Hilfe eines Bunsenbrenners treibt man das vor das Schiffchen sublimierte Tellurchlorid in den ausgezogenen, vertikalen Teil der Röhre, stellt den Gasstrom ab, läßt erkalten, saugt den Inhalt der ersten U-Röhre vorsichtig in den ausgezogenen Teil der Verbrennungsröhre hinein, wobei sich das Tellurchlorid löst, und bringt die gelbe Lsg. in einen kleinen, tarierten Porzellantiegel. Der Inhalt der zweiten U-Röhre dient zum Ausspülen des erwähnten ausgezogenen Teils der Verbrennungsröhre und der ersten U-Röhre. Die vereinigten Lösungs- u. Waschfil. versetzt man mit 5 ccm HNO_3, dampft sie im Sandbade zur Trockne u. zers. das Tellurnitrat vorsichtig, ohne die zurückbleibende tellurige S. zum Schmelzen zu bringen. — Das Verf. ist natürlich nicht anwendbar, wenn die Tellursäuren sich in Verb. mit Körpern befinden, die, wie Hg, CrO_3 etc., unter den genannten Versuchsbedingungen leicht flüchtige Verbb. bilden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1310—12. 20/12. 1905.) DÜSTERBEHN.

Jakob Meisenheimer und **Friedrich Heim**, *Zur Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure.* Auf die Bemerkungen RASCHIGs (S. 281) zu ihrer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung (S. 84) erwidern Vff., daß ihre Methode gar

nicht einem (kaum vorhandenen) Bedürfnis nach neuen Verff. zur Ermittlung der salpetrigen S. entsprechen, sondern die Best. von HNO_2 u. HNO_3 nebeneinander erleichtern sollte, für welchen Zweck die Titration mit Thiosulfat nicht in Betracht kommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 4136. 29/12. [14/12.] 1905. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) STELZNER.

Buhlert und **Fickendey**, *Zur Bestimmung der Salpetersäure im Boden.* Die bisher übliche Best. des Nitrat-N im *Boden* führt zu keinen zuverlässigen Werten. Beim Trocknen des Bodens kann reichliche Nitrifikation stattfinden. Bei frischem, ungetrocknetem Boden ist der mittlere Fehler der einzelnen Analyse zwar gröfser als bei getrocknetem, doch läfst sich noch befriedigende Übereinstimmung erzielen. Eine Absorption von Nitrat-N durch den Boden findet nicht statt. Von der Menge des zum Ausschütteln verwendeten W. ist, wenn die Schütteldauer nicht zu lang ist, das Analysenresultat nicht abhängig. Für die Zeit des Ausschüttelns sind 48 Stdn. entschieden zu lang. Das Maximum von Nitrat-N wurde nach 20 Min. langem Ausschütteln gefunden. Auf Grund ihrer Verss. schlagen Vff. daher vor, in folgender Weise zu verfahren: 2 kg einer möglichst frischen Probe übergiefst man mit 2—3 l W., schüttelt alle 5 Min. $^1/_4$ Min. durch, läfst nach längstens 30 Min. absitzen und filtriert. Man dampft 400—500 ccm des Filtrats unter Zusatz einiger Tropfen NaOH ein und bestimmt hierin den Nitrat-N nach SCHLOESING. Die Verwendung gröfserer Mengen erscheint nicht ratsam. Bei Ton- und Lehmböden empfiehlt es sich zur Erleichterung des Filtrierens 2% NaCl zuzugeben. (Landw. Vers.-Stat. **63**. 239—46. 8/12. 1905. Königsberg i. Pr.) MACH.

Hans Rubricius, *Siliciumbestimmung im Roheisen.* Die vom Vf. früher (Stahl u. Eisen **25**. 1012; C. **1905**. II. 1050) angegebene Methode zur Best. von Si in Stahl läfst sich in folgender Weise auch bei der Unters. von Weifs-, Graueisen, sowie von Eisen jedweden Si-Gehaltes rasch u. gut ausführen: 2 g Roheisenspäne oder -pulver werden mit 50 ccm einer 50—60° w. verd. H_2SO_4 (1 Tl. konz. H_2SO_4, 2 Tle. W.) in einem hohen 300 ccm-Becherglas digeriert, allmählich mit 10 ccm konz. HNO_3 versetzt und nach dem Abspülen der Wände des Becherglases mit wenig W. über der Bunsenflamme eingekocht. Behufs völliger Lsg. wird eventuell noch vor dem gänzlichen Einkochen neue HNO_3 hinzugegeben u. so lange eingekocht, bis reichliche SO_3-Dämpfe auftreten. Die nach dem Erkalten zurückbleibende breiige, durch Graphit mehr oder weniger grau gefärbte M. wird mit 150—200 ccm Wasser aufgenommen, mit etwa 10 ccm HCl versetzt, aufgekocht u. filtriert. Der aus Graphit und SiO_2 bestehende Rückstand wird zuerst mit h. W., dann mit h. verd. HCl u. schliefslich wieder mit h. W. gewaschen u. im Platintiegel geglüht, wobei SiO_2 rein weifs zurückbleibt. (Stahl u. Eisen **25**. 1444—45. 15/12. [2/12.] 1905. Resicza.) ROTH-Breslau.

Stanley R. Benedict, *Die Anwendung von Kaliumperjodat für den Nachweis von Mangan, Kobalt und Zink.* Wird eine Manganosalzlsg. mit einer Lsg. von Kaliumperjodat (KAHLBAUM) versetzt, so entsteht sofort ein tiefroter Nd. Bei sehr verd. Lsgg. tritt nur Rotfärbung ein. Dieser rote Nd. löst sich leicht in HCl unter Entw. von etwas Cl_2. Durch NaOH wird er fast augenblicklich in eine schwarze Substanz, wahrscheinlich ein hydratisiertes Mangandioxyd, umgewandelt. NH_3 bewirkt die gleiche Umwandlung, aber langsamer. Der Nd. stellt wahrscheinlich ein Manganoperjodat dar, könnte aber auch ein Manganijodat oder -perjodat sein. Die Rk. zwischen Kaliumperjodat und Manganosalzlsg. kann für den *Nachweis von Mangan* verwertet werden. Die charakteristische Färbung des Manganoperjodats tritt noch in $^1/_{10\,000}$-n. $MnCl_2$-Lsgg. auf. Die Empfindlichkeit der Probe ist in der Kälte in neutralen Lsgg. etwas gröfser, als in ammoniakalischen Lsgg.

In warmen Lsgg. ist die Empfindlichkeit nahezu die gleiche. Ein Erwärmen ammoniakalischer Lsgg. ist nur für den Nachweis sehr geringer Spuren Mn erforderlich. Zn beeinflufst die Perjodatprobe für Mn nicht. Kaliumperjodat stellt vielmehr ein vorzügliches Reagens dar, um Zn und Mn in derselben Lsg. nachzuweisen. Reine Zinksalzlsgg. geben mit Perjodat einen weifsen Nd. Ist aber NH_4Cl und NH_3 zugegen, so wird in der Kälte, wenn nicht grofse Mengen Zn zugegen sind, die Fällung vollkommen verhindert. Bei Ggw. von viel Zn wird ein Teil desselben in der Kälte gefällt, und der Rest fällt aus, wenn das Filtrat zum Sieden erhitzt wird. Für *Nachweis und Trennung von Mangan und Zink* empfiehlt Vf. die folgende Methode. Die zu prüfende Lsg. wird mit NH_4Cl und NH_3 versetzt und einem kleinen Teile derselben ein Tropfen Kaliumperjodatlsg. ($^1/_{10}$-n.) zugefügt. Wird die Lsg. rosa oder rot gefärbt, so ist Mn zugegen. Im letzteren Falle wird die Hauptmenge der Lsg. mit Natriumphosphat in geringem Überschufs versetzt. Dadurch wird Mn vollkommen ausgefällt, Zn aber, bei Ggw. von NH_4-Salzen, nicht. Die Lsg. wird dann filtriert u. im Filtrate Zn durch Perjodat (unter Erwärmen), Ferrocyanid oder H_2S nachgewiesen.

Manganosalze können umgekehrt auch für den *Nachweis von Perjodat* bei Ggw. von Jodat, Jodid etc. verwendet werden. Jodate geben bei Zusatz einer mit NH_4Cl und NH_3 versetzten $MnCl_2$-Lsg. weder Färbung, noch Fällung, während Rotfärbung oder Fällung die Ggw. von Perjodat anzeigt.

Kobalt kann bei Ggw. von viel Ni nur schwierig nachgewiesen werden. Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 695; C. **1904**. II. 564) eine Methode angegeben, die es gestattet, auf einfache Weise mittels NaOH in Ni-Lsgg. 1 % Co und weniger nachzuweisen. Mittels Kaliumperjodat können in Ni-Lsgg. Mengen von nicht mehr als 0,1 % Co nachgewiesen werden. Werden reine Ni-Lsgg. mit Kaliumperjodat versetzt, so entsteht ein hellgrüner Nd., der beim Kochen sich nur wenig verändert. Er verliert nur seinen grünlichen Ton etwas und nimmt eine schwach graue Färbung an. Kobaltlsgg. dagegen geben zuerst einen dunkelbraunen Nd., der bei weiterem Zusatz von Kaliumperjodat grün wird und beim Erhitzen unter B. einer tiefdunkelgrünen Lsg. sich auflöst. Auf dem Unterschied in der Färbung der Ndd. u. dem Umstande, dafs der Co-Nd. sich besonders beim Kochen bemerkbar macht, beruht die folgende Methode zum *Nachweis von Kobalt* in Ni-Lsgg.

2—3 ccm der Lsg., deren Konzentration am besten $^1/_2$—2-n. beträgt, werden mit ca. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Kaliumjodatlsg. versetzt. Ist der entstandene Nd. hellgrün gefärbt, so ist entweder kein Co oder weniger als 1 % zugegen. Die Lsg. wird nun zum Sieden erhitzt. Ist Co abwesend, so verändert sich der Nd. nur sehr wenig und nimmt nur einen mehr grauen Farbton an. Bei Ggw. von Co dagegen wird der Nd., je nach der vorhandenen Menge, mehr oder weniger olivengrün. Ist mehr als 1 % Co zugegen, so ist der Nd. in der Kälte bräunlich oder olivengrün gefärbt. Sollen weniger als 0,5 % Co nachgewiesen werden, so mufs die Färbung des Nd. mit dem Nd. aus reiner Ni-Lsg. von annähernd der gleichen Konzentration verglichen werden. Die zu prüfende Lsg. mufs neutral sein, und andere Metalle, als Ni und Co, müssen abwesend sein. Zn beeinflufst die Rk. nur, wenn es in grofsen Mengen zugegen ist. Wenn der (vorher schwach gefärbte) Nd. entweder in der Kälte oder beim Kochen schwarz wird, so ist Mn in kleiner Menge zugegen. (Amer. Chem. J. **34**. 581—85. Dezember 1905. Univ. of Cinncinati. Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Julius Schuch, *Über Formaldehyd und seine Reaktionen*. Vf. prüfte verschiedene Methoden auf ihre Verwendbarkeit zum Nachweis von *Formaldehyd in Wein*, also neben Acetaldehyd. — Die Rk. mit Kasein, $FeCl_3$-Lsg., H_3PO_4 und H_2SO_4 (L. LINDET, Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 475; C. **1905**.

I. 469) ist nicht verwendbar, da sie auch in verd. Acetaldehyd, reinem A. u. destilliertem W. auftritt. — Acetaldehyd gibt auch die Rk. mit Amidol (E. NICOLAS, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1123; C. **1905**. I. 1574). — Zuverlässig, aber bei starker Verdünnung nicht verwendbar, ist die Rk. mit Phenol und kons. H_2SO_4. — Die Rk. mit Morphin in kons. H_2SO_4 (BONNET) tritt auch bei Abwesenheit von Formaldehyd und Anwesenheit geringer Mengen Acetaldehyd ein. — Geeignet ist die in folgender Weise auszuführende Rk. von ARNOLD und MENTZEL (HILGERS Zeitschr. **1902**. 353). Man destilliert aus 300 ccm Wein bei guter Kühlung 10 ccm ab, schüttelt 5 ccm des Destillats mit 1,5 ccm einer Lsg. von salzsaurem Phenylhydrazin (1 : 50), fügt 4 Tropfen $FeCl_3$-Lsg. und 10—12 Tropfen kons. H_2SO_4 zu; je nach der Konzentration entsteht Rosa- bis Dunkelrotfärbung. Die Rk. tritt noch bei einer Verdünnung 1 : 200000 ein. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 1058—60. 8/11. 1905. Wien. Weinabt. der landwirtsch.-chem. Versuchsstat.) BLOCH.

John Joseph Sudborough und **Walter Thomas**, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Acetylgruppen.* (J. Chem. Soc. London **87**. 1752—56. Dez. 1905. Aberystwyth. Univ. College of Wales. — C. **1905**. I. 1276.) POSNER.

H. Lührig, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung diesjähriger Fruchtsäfte.* Vf. teilt Analysen selbstgepreßter vergorener Säfte von I. roten Johannisbeeren (12 Analysen), II. schwarzen Johannisbeeren (2), III. Kirschen (8), IV. Heidelbeeren (10), V. Himbeeren (25), VI. Brombeeren (14) mit.

In 100 ccm Saft wurden gefunden:

		Extrakt		Freie Säure	Mineralstoffe		Alkalität der Mineralstoffe = ccm n. S.		Alkalitätszahl			
		Indirekt	Direkt	Als Apfelsäure ber.	Gesamt	In W. l.	Gesamt	In W. l.	Gesamt-Asche	In W. l. Asche	In W. unl. Asche	Alkohol
I.	Mittel	6,45	5,87	2,533	0,5577	0,4885	6,04	5,08	10,85	10,36	14,35	2,23
	Höchst	9,39	9,02	2,714	0,6284	0,5784	6,90	6,17	12,68	11,97	21,48	3,89
	Niedrigst	4,86	4,49	2,398	0,4624	0,3535	4,40	2,80	9,52	9,31	11,11	0,80
II.	Mittel	10,21	9,82	3,765	0,7422	0,6198	9,55	7,35	12,93	11,88	18,27	2,16
III.	Mittel	17,70	17,96	0,5394	0,6041	0,5133	6,39	5,20	10,59	10,14	13,32	2,43
	Höchst	19,50	20,08	0,750	0,7368	0,6224	7,50	6,00	11,20	10,62	15,62	2,74
	Niedrigst	13,48	13,99	0,362	0,4768	0,3980	5,10	4,00	10,18	9,46	10,79	1,79
IV.	Mittel	9,55	9,56	1,099	0,2732	0,2181	3,27	2,36	11,93	10,75	16,09	0,47
	Höchst	11,26	11,51	1,259	0,2904	0,2360	3,50	2,55	12,94	11,94	17,48	2,16
	Niedrigst	6,79	7,08	0,925	0,2568	0,1996	3,00	2,20	10,90	9,83	13,51	0,08
V.	Mittel	4,44	4,00	1,764	0,4450	0,3632	5,72	4,00	12,85	11,01	21,03	2,95
	Höchst	5,48	5,06	2,398	0,5588	0,4800	6,95	4,95	14,36	12,89	25,97	3,99
	Niedrigst	3,56	3,19	1,306	0,3482	0,2934	5,00	3,35	10,65	9,55	14,37	2,16
VI.	Mittel	5,48	5,01	1,251	0,4421	0,3442	5,83	3,68	13,19	10,69	21,96	1,64
	Höchst	8,17	7,75	1,527	0,5008	0,4156	6,35	4,25	14,15	11,81	25,49	2,40
	Niedrigst	4,00	3,48	0,824	0,3976	0,3088	5,15	3,05	11,68	9,74	18,80	1,80

Bei den Himbeeren erwies sich der diesjährige Saft gegenüber dem vorjährigen um rund $^1/_5$ seines Vol. verdünnter, und hierauf hat man bei der Beurteilung gebührende Rücksicht zu nehmen. Der Gehalt an in W. unl. Stoffen war bei Gartenhimbeeren 4,32—5,12%, im Mittel 4,67%, bei Waldhimbeeren 8,16—11,40%, im Mittel 9,67%, bei Johannisbeeren 4,55—8,12%. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 714—26. 15/12. [Sept.] 1905. Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Woy.

A. u. M. Dominikiewicz, *Zur Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften und Fruchtsirupen.* 4 von den Vff. selbst aus 1905er Himbeeren hergestellte Rohsäfte hatten D^{15}. 1,0178—1,0204, Mittel 1,0186, 1,44—2,73 Gew.-% A., 4,72—5,56, Mittel 5,00% Extrakt, 0,4936—0,6756, Mittel 0,5860% Mineralstoffe mit der Alkalität 5,30—6,80, Mittel 6,11 ccm n. = 9,9—11,4, Mittel 10,4 Alkalitätszahl. Das Extrakt ist durch Abdampfen, die Alkalität der Asche durch Titration mit Methylorange als Indikator und $^1/_{10}$-n. S. ermittelt. Die hieraus selbst hergestellten Himbeersirupe hatten alle über 0,2% Asche mit einer Alkalität über 2,0 ccm n. Rohsäfte und Sirupe aus Apotheken wichen von diesen Zahlen nur unerheblich ab, während Himbeersirupe des Handels sich wesentlich niedriger in Asche und Alkalität stellten.

2 Säfte 1905er schwarzer Kirschen hatten im Mittel D^{15}. 1,0493, 1,14 Gew.-% A., 12,02% Extrakt, 0,8149% Mineralstoffe mit einer Alkalität = 8,76 ccm n. und der Alkalitätszahl 10,7. Vier selbst hergestellte Kirschsirupe hatten im Mittel D. 1,2948, 0,53 Gew.-% A., 61,00% Extrakt, 0,3701% Mineralstoffe = 3,77 ccm n., 0,94% S. als Äpfelsäure berechnet. Ferner werden Analysen von je einem Erdbeer- und Heidelbeersirup mitgeteilt und 10 selbsthergestellter Himbeersirupe mit Stärkesirupzusatz.

Bei der Unters. von Fruchtsirupen kann die Best. der Viskosität zur schnellen Prüfung auf einen Stärkezusatz gute Verwendung finden. Vff. bedienten sich des Reischauer-Aubryschen App., der im wesentlichen aus einer gläsernen 100 ccm-Pipette besteht. Als Viskositätszahl dient der Quotient der Ausflufszeit des Sirups bei 50° durch die Ausflufszeit des W. bei 20°. Die Viskositätszahl der reinen Sirupe wächst mit der Extraktmenge. Die Viskositätszahl der Sirupe mit Stärkesirupzusatz ist gröfser als die reiner Sirupe mit demselben Extraktgehalt, sie hängt in hohem Grade von der Menge des Stärkesirups ab, ist aber nicht dem Extraktgehalt, wie dies bei reinen Sirupen der Fall ist, gleichlaufend. Vff. führen ferner den Begriff des „Reinheitskoeffizienten" des Extraktes ein, welcher durch Division der Extraktmenge durch die ihr entsprechende Viskositätszahl erhalten wird. Die Reinheitskoeffizienten nehmen mit der Zunahme der Extraktmenge, und zwar sehr schnell ab, sie sind um so niedriger, je mehr Stärkesirup der Sirup enthält. Die Reinheitskoeffizienten der Stärkesirup enthaltenden Fruchtsirupe sind niedriger als die der reinen Fruchtsirupe mit gleicher Extraktmenge.

Auch die Benutzung des Refraktometers ist bei der Sirupanalyse recht vielversprechend. Wie eine Tabelle zeigt, ist das Brechungsvermögen der reinen Sirupe von der Menge des in ihnen enthaltenen Extraktes abhängig. Man kann den Extraktgehalt mit einer Genauigkeit bis zu 1% bestimmen; es läfst sich daher die Extraktbest. auf die schnell auszuführende Refraktionsbest. zurückführen. Was die Sirupe mit Stärkesirupzusatz betrifft, so entspricht die Refraktometerzahl dem Extraktgehalt infolge des gleichzeitigen Einflusses des Zuckers u. des Stärkesirups auf die Refraktion nicht genau. Jedoch kann man die Refraktion auch zur Best. der Extraktmenge in Stärkesirup enthaltenden Sirupen benutzen, um durch die Best. der Viskosität „den Reinheitskoeffizient des Extraktes" zu erhalten. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 735—44. 15/12. 1905. Lodz. Chem.-bakteriol. Lab. v. Dr. S. Serkowski.) Woy.

A. Beythien u. L. Waters, *Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.* 22 im Jahre 1905 selbst gepreſste Himbeersäfte hatten in 100 ccm 0,400—0,602 g, im Mittel 0,483 g Asche mit einer Alkalität = 5,16—7,64 ccm n. S., im Mittel 5,81, entsprechend der Alkalitätszahl 10,2—13,6, im Mittel 12,0. Auf 35%ig. Himbeersirup berechnet, würden diese Säfte 0,140—0,211, im Mittel 0,169 g Asche mit einer Alkalität 1,806—2,764, im Mittel 2,037 ccm n. ergeben. Von 13 dieser Säfte wurden die Aschen analysiert und zeigten 43,21—49,75% N_2O, 5,87—10,07% CaO, 4,04 bis 7,73% MgO, 1,48—5,79% Al-Fe-Phosphate, 0,26—0,90% SiO_2, 2,85—12,16% P_2O_5, 3,26—6,01% SO_3, 1,21—1,95% Cl. Der Unterschied zwischen gefundener und berechneter Alkalitätszahl ging von +0,70 bis —0,46 u. betrug in 7 Fällen weniger als 0,2. Es bestätigte sich wiederum, daſs das Verhältnis von Asche zu Alkalität im allgemeinen nicht unter 1 : 10 herabsinkt, und man wird daher mit Sicherheit annehmen können, daſs eine wesentlich geringere Verhältniszahl durch fremde Einflüsse hervorgerufen worden ist. 10 verschiedene Muster Raffinade hatten 0,007 bis 0,030% Mineralstoffe mit einer Alkalität 0,03—0,30 ccm n. Die Asche der Raffinade von Alten (0,030%) bestand aus 28,96% K_2O, 21,70% CaO, 1,45% MgO, 13,33% Sand, 0,93% P_2O_5, 12,40% SO_3, 0,37% Cl, 22,86% CO_2. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 726—29. 15/12. 1905. Dresden. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) Woy.

A. Juckenack, *Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.* 11 vom Vf. aus 1905er Himbeeren der Provinz Brandenburg selbst hergestellte Himbeerrohsäfte hatten D^{15}. 1,0090—1,0157 und enthielten 3,77—5,25 Gew.-% Extrakt, 1,451—2,154 Gew.-% S. als Äpfelsäure berechnet, 0,407—0,520 Gew.-% Mineralstoffe, deren Alkalität 4,21 bis 6,61 ccm n. betrug, 1,68—3,43 Gew.-% A. 7 Tle. Rohsaft wurden mit 13 Tln. Zucker zu Sirup verkocht und das beim Verkochen verdampfte W. ersetzt. Obige 11 Rohsäfte ergaben hierbei Sirupe mit 66,29—68,57 Gew.-% Extrakt, 0,1712 bis 0,2192 Gew.-% Mineralstoffe mit einer Alkalität 1,72—2,60 ccm n. Auf Muttersaft berechnet ergaben sich Mineralstoffgehalte von 0,5178—0,6974 Gew.-% mit einer Alkalität von 5,31—8,27 ccm n. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 729—30. 15/12. 1905. Staatl. Anstalt zur Unters. v. Nahrungs-Genuſsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibezirk Berlin.) Woy.

E. Baier, *Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes.* Vf. teilt Analysen von sechs selbstgepreſsten Brandenburger Himbeersäften mit, und zwar in Vor-, Haupt- und zwei Nachpressen zerlegt, sowie aus ihnen hergestellter Sirupe. Die Vollsäfte hatten 0,361—0,777 Gew.-% Mineralstoffe mit 3,92—5,90 ccm n. Alkalität, entsprechend 10,9—13,2 Alkalitätszahl. Die Sirupe hatten 0,161—0,186 Gew.-% Mineralstoffe mit 1,70—2,43 ccm n. Alkalität. Die gefundenen Mineralstoffwerte des Rohsaftes stimmen befriedigend überein mit den aus den Mineralstoffen des Sirups für den Rohsaft berechneten Werten. Dagegen lagen die auf Rohsaft berechneten Alkalitätswerte der Sirupe alle wesentlich höher, als die fur die Rohsäfte vorhergefundenen Werte. Es ergab sich, daſs die verwendeten Filter je einen 0,5 ccm n. S. entsprechenden Alkalitätswert aufwiesen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 731 732. 15/12. 1905. Berlin. Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg.) Woy.

F. Morschöck, *Beiträge zur Beurteilung des Himbeersaftes.* Vf. teilt Analysen von zehn diesjährigen Himbeerrohsäften mit, die aus Früchten der berieselten Plantagen der Bolleschen Meierei bei Köpenick gewonnen waren. Die Säfte hatten D^{15}. 1,0077—1,0151, im Mittel 1,0099 u. enthielten in 100 ccm 2,88—3,40 g Alkohol, 1,122—1,896, im Mittel 1,339 g Gesamtsäure als Äpfelsäure berechnet, 0,383—3,470

im Mittel 0,417 g Asche mit einer Alkalität = 4,52—5,90, im Mittel 5,03 ccm n. Auf Sirup berechnet würden diese Rohsäfte durchschnittlich 0,146 g Asche mit einer Alkalität 1,76 ccm n. ergeben, also erheblich unter den von SPAETH angegebenen Grenzzahlen bleiben, dagegen sich ähnlich stellen, wie die diesjährigen Zahlen von HEFELMANN (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 261; C. **1905**. II. 791). Es geht daraus hervor, daſs gerade die Witterungsverhältnisse von groſsem Einfluſs auf die Zus. des Himbeersaftes zu sein scheinen, und daſs es daher miſslich ist, allgemeine Grenzzahlen für die Beurteilung des Sirups aufzustellen. Man wird vielmehr genötigt sein, Jahr für Jahr möglichst umfangreiche Rohsaftunterss. auszuführen, um für das laufende Jahr ein einwandfreies Material für die Beurteilung des Himbeersirups zu gewinnen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 733—35. 15/12. 1905. Berlin. Chem. Lab. der Meierei C. BOLLE.) WOY.

Neumann Wender, *Die Feinheitsbestimmung der Mehle.* Ungarische Mühlen stellen Weizenmehle bis zu 13 Nummern verschiedener Feinheit her. Da die Preise der einzelnen Mehlqualitäten erheblich abweichen, ist eine sichere und einfache Methode zur Unterscheidung der einzelnen Mehlsorten sehr erwünscht. Die Farbenprobe nach PEKAR, das sog. Pekarisieren, hat sich als nicht genügend zuverlässig erwiesen. Vf. gibt eine Literaturzusammenstellung und Kritik von weiteren Vorschlägen, welche die Best. von Fett, Asche, N-Substanz heranziehen. Aus allen diesen Unterss. geht hervor, daſs wir bis heute tatsächlich noch keine einwandfreie Methode zur Beurteilung des Feinheitsgrades der Mehle besitzen.

Vf. greift auf seine Beobachtung zurück (Österr. Chem. Ztg. **7**. 173; C. **1904**. I. 1530), daſs die H_2O_2 katalysierenden Enzyme im Korne derart verteilt sind, daſs die äuſseren Schichten desselben, ebenso der Keim bedeutend reicher an Enzymen sind, als das Endosperm. Er gründet hierauf eine neue Feinheitsbest. des Mehls. Man verrührt 25 g Mehl mit 100 ccm W. zu einer klümpchenfreien, milchigen Fl. u. spült mit weiteren 100 ccm W. in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Gummistöpsel über. Die eine Bohrung nimmt eine mit Glashahn verschlieſsbare Meſspipette auf, während in der anderen Bohrung sich ein knieförmig gebogenes Glasrohr befindet, welches mit der Gasmeſsröhre verbunden ist. Man stellt das W. der Meſsröhre auf Null ein und läſst aus der Pipette 10 ccm H_2O_2 von 12 Vol.-% ein. Die Katalyse erfolgt bei 20°, man liest nach einer Stunde die entwickelte Gasmenge ab. Die Best. kann auch durch Feststellung der Gewichtsabnahme nach Art der CO_2-Best. im GEISLERschen App. erfolgen. Acht Weizenmehlstufen der Czernowitzer Dampfmühlen A.-G. gaben folgende Reihe: 37—43—46—72—80—82—98—106 ccm Sauerstoff. Vf. spricht seiner Methode als orientierender Methode, namentlich zur Kontrolle des Betriebes, einen gröſseren Wert zu, als die bisher geübte Beurteilung nach dem Farbenvergleich. Die Methode wird namentlich dort gute Dienste leisten, wo nur wenige Mehltypen bestehen und endlich zur raschen Identifizierung bestimmter Mehlmuster benutzt werden können. Es wäre weiter interessant zu untersuchen, ob nicht gewisse Beziehungen zwischen dem katalytischen Vermögen der Mehle u. ihrer Backfähigkeit bestehen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 747—56. 15/12. 1905. Czernowitz. K. k. Allg. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.) WOY.

R. Jaeger, *Beitrag zur Kenntnis der Kakaoschalen.* Gegenüber der Veröffentlichung von DEKKER (Pharm. Centr.-H. **46**. 863; C. **1905**. II. 1834) weist Vf. auf seine gemeinsam mit UNGER ausgeführten Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4440; C. **1903**. I. 422 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1222) hin, welche u. a. auch die Anwendung der Pentosanbest. auf Kakaopulver behandeln. Das Ergebnis der UNGERschen Dissertation wird dahin zusammengefaſst: Die Best. von Furfurol

mittels Phloroglucin weist bedeutende Ungenauigkeiten auf, Hexosen geben nach der Dest. mit 12 %ig. HCl Fällungen, die nicht durch Furfurol hervorgerufen werden. *Barbitursäure* gibt in den Destillaten der Hexosen diese Fällungen nicht. Beim Vorhandensein von Hexosen neben Pentosen muſs, wenn erstere bedeutend vorwiegen, eine Trennung dieser beiden Zuckerarten, bezw. deren Anhydride vorgenommen werden, wie dies beim *Pfeffer* durchgeführt worden ist, weil auch der Furfurolnd. der Barbitursäure in diesem Falle eine unzulässige Vermehrung zeigt, die sich schon an seiner Farbe erkennen läſst. Es ist möglich, aus der Furfurolzahl des Pfeffers auf einen unzulässigen Zusatz von Pfefferschalen zu dessen Pulver zu schlieſsen. Findet eine Beimischung von 10 % Schalen statt, so erhöht sich die Furfurolzahl um 1 %, bei 20 % Schalen um 1,23 %. Das für Pfeffer Gesagte gilt auch für Kakaopulver. Ist die Furfurolzahl nicht gröſser als 1,8 u. der Fettgehalt des Kakaos der allgemein übliche (etwa 30 %), so ist er in Bezug auf Schalenzusatz nicht zu beanstanden. Steigt jedoch die Furfurolzahl und ev. auch die Fettzahl, so ist eine völlige Entfettung des Kakaos und nachherige Best. der Furfurolzahl vorzunehmen. Für guten Kakao darf die Furfurolzahl nach der Entfettung nicht höher liegen als 2,3. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 761—62. 15/12. 1905. München. Lab. für angewandte Chemie an der kgl. Univ.) WOY.

E. v. Raumer, *Zum Nachweis von Talk und Farbstoffen in Graupen und Reis.* Vf. hat bei 53 Reisunterss. in 40 Fällen Talk, bezw. Speckstein nachweisen können. Bei 25 von den 40 Fällen war gleichzeitig ein blauer Farbstoff zugesetzt. Auſserdem wird bei Polieren des Reises öfters ein Zusatz von verd. Sirup gegeben. Der Sirupzusatz läſst sich leicht durch den Geschmack erkennen. Schüttelt man eine Probe mit k. W. u. filtriert sofort ab, so erhält man bei Sirupanwendung mit dem Filtrate eine Reduktion von FEHLINGscher Lsg. Farbstoffe und Talk lassen sich leicht mit Chlf. nach FORSTER abtrennen und unter dem Mikroskope feststellen. Der Talkzusatz geschieht sowohl in Form des kryptokristallinischen Specksteins, als auch in Form des phanerokristallinischen Talkes. Als blaue Farbstoffe dienen Ultramarin, Berlinerblau und Indigo. Bei der Best. des Talkes nach FORSTER (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 36; C. **1905**. I. 835) liegt ein prinzipieller Fehler darin, daſs der nicht unerhebliche MgO-Gehalt der Graupen, bezw. des Reises 0,105, bezw. 0,120 % MgO, mit auf Talk umgerechnet wird, wodurch die Talkmenge um 0,3 bis 0,4 % erhöht wird. Diesen Fehler kann man umgehen, wenn man die Asche zuerst mit HNO_3 auszieht und dann erst im Rückstand die MgO-Best. vornimmt. Durch Veraschung und Wägung des mit Chlf. abgelösten Teiles findet man recht gut stimmende Zahlen. Jedoch dürften bei gleichzeitig erfolgter Behandlung mit Sirup, die Dextrine desselben ein Ablösen des Talkes durch Chlf. verhindern und daher ein Ausschütteln mit W. oder noch besser ganz verd. A. vorzuziehen sein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 744—46. 15/12. 1905. Erlangen.) WOY.

N. Koulemans, *Die Fettbestimmung in Milch.* Die Fettbest. in Milch von GERBER und auch die von SMETHAM genügen den Anforderungen nicht. Der Grund, warum die letztere Methode versagte, ist in der Temperatur des Sand- oder Wasserbades und damit in der Anzahl Äthertropfen in der Minute zu suchen. Vf. erwärmt 10 g Milch mit 10 g 25 %iger HCl 10 Minuten im Wasserbade, fügt nach Abkühlung 50 g mit W. gesättigten Ä. hinzu, schüttelt damit eine Stunde u. nach Zusatz von 3 g Tragacanth noch einmal. Dann werden Kolben u. Inhalt gewogen, die helle Fettauflösung abgegossen und der Kolben wieder gewogen. Aus dem Gewichtsunterschied und dem Trockenrückstand der äth. Lsg. läſst sich der Fettgehalt leicht berechnen. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 10—11. 6/1. 1906. [Dez. 1905.] Amsterdam.) LEIMBACH.

O. Schumm und **C. Westphal**, *Über den Nachweis von Blutfarbstoff mit Hilfe der Adlerschen Benzidinprobe.* Die von O. u. R. ADLER vorgeschlagene Benzidinprobe zum Nachweis von Blutfarbstoff (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 59; C. **1904**. I. 972) wird am zweckmäfsigsten so ausgeführt, dafs man zu der zu prüfenden Fl. zunächst ca. 2 ccm frische, konz. Benzidinlsg., dann einige Tropfen Essigsäure und endlich 2 ccm H_2O_2 (3%) zusetzt. Das ist dasselbe Verhältnis, das von O. u. R. ADLER in der Vorschrift für die Stuhlunters. angegeben ist. Was die Empfindlichkeit der Rk. anlangt, so ist defibriniertes menschliches Blut in reiner wss. Lsg. mittels der Benzidinprobe noch in einer Verdünnung von 1:200000 nachzuweisen (mittels Guajakprobe in einer Verdünnung von 1:25000). Der positive Ausfall der Probe ist jedoch weniger beweisend als der negative, da, wie Vff. in Übereinstimmung mit O. u. R. ADLER finden, oxydierende Fermente, sowohl tierische wie pflanzliche, ausgesprochen positive Benzidinrk. geben. So geben z. B. rohe frische Kartoffeln, Erbsen, Bohnen, Preſshefe, Milch, wss. Auszüge aus frischen Laubblättern, Eiter, Speichel-, Nasen-, Darmschleim, Darmdetritus mehr oder weniger starke positive Rk.; ferner Kupferoxydul, Jodkalium, Carbo animalis puriss., metallisches Eisen, Platin, Kupfer. — Zur Unters. der Fäces auf Blutfarbstoff schlagen Vff. vor, die Probe an dem Essigsäureätherextrakt der Fäces wie oben angegeben auszuführen. In dieser Form leistet die Methode bei wissenschaftlichen Untersa. vorzügliche Dienste, für allgemeine klinische Verwendung ist sie wohl zu empfindlich. (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 510—14. 1/6. 1906. [7/12. 1905.] Hamburg. Lab. des Allg. Krankenhauses.) RONA.

J. Marcusson, *Nachweis von geblasenen fetten Ölen in Mischungen mit Mineralöl.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 290—93. — C. **1906**. II. 714.) BLOCH.

Utz, *Über Perubalsam.* Vf. führt die in der letzten Zeit nach dem Gebrauch von Perubalsam beobachteten üblen Nierenschädigungen auf die zunehmende Verfälschung des Balsams, vor allem mit Gurjunbalsam und Terpentin, zurück. Er glaubt behaupten zu können, dafs augenblicklich der gröfste Teil des Perubalsams des Handels gefälscht ist. Es kann ein Perubalsam den Anforderungen des Arzneibuches vollständig entsprechen, ohne Anspruch auf Reinheit machen zu können. In den meisten Fällen, aber nicht immer, gibt die EZ., SZ. und VZ. weiteren Aufschlufs, ein vortreffliches Hilfsmittel für die Beurteilung des Perubalsams ist nach Ansicht des Vfs. jedoch die Best. der Refraktion. So fand Vf. unter Benutzung eines Refraktometers ABBEscher Konstruktion der Firma ZEISS bei als rein befundenen Proben — authentisch reiner Balsam stand nicht zur Verfügung — bei 15° Werte zwischen 1,5862 u. 1,5878, bei einem mit Terpentin verfälschten 1,5814, bei 3 mit Gurjunbalsam verfälschten 1,5766, 1,5776, 1,5848. Die in der Regel benutzten Verfälschungsmittel, wie Gurjunbalsam, Terpentin, Ricinusöl, Paraffinöl, besitzen sämtlich einen niedrigeren Brechungsindex; von äth. Ölen zeigen nur Ol. Cassiae und Cinnamomi einen höheren Brechungsindex. — Von qualitativen Proben leisten die Salpetersäure- und Vanillin-Salzsäureprobe oft gute Dienste. (Pharm. Post **39**. 21—24. 14/1. Würzburg. Chem. Abt. der hygien.-chem. Untersuchungsstation.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

H. Precht, *Die Entwicklung der Kaliindustrie.* Vf. berichtet über die geschichtliche Entwicklung der Kaliindustrie seit ihren Anfängen im Jahre 1851 in Staſsfurt, in dem man mit dem Abteufen des ersten Schachtes begann. Er erwähnt die Verdienste, welche sich KRUG VON NIDDA um die Ausbeutung u. Verwertung

der Kaliumsalze erworben hat, u. nennt als Gründer der ersten Kaliumsalzfabrik den Chemiker FRANK. LIEBIG, besonders die Landwirte RIMPAU und SCHULTZ, haben den Wert der Kalidüngung erkannt. Erst nachträglich hat die praktische Erfahrung durch die Unterss. HELLRIEGELs ihre wissenschaftliche Bestätigung gefunden. Eine Tabelle gibt Auskunft über die Reihenfolge, in welcher die zum Kalisyndikat gehörenden Werke demselben beigetreten sind, und eine Karte zeigt die Lage der 28 ältesten Kaliwerke. Vf. macht aufmerksam auf die Gefahren, welche die zunehmende Gründung neuer Werke in sich schließt, gibt einen Bericht über die Verwendung der vorkommenden Salze und verweist auf die Arbeit VAN'T HOFFs über die Entstehung der Salzlager. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1—7. 5/1. 1906. [12/12. 1905.] Neustaßfurt.) MEUSSER.

Paul Speier, *Neuerungen in der Zinkindustrie.* Es werden hauptsächlich einige Öfen beschrieben. SCHMIEDER sucht Zink durch Dest. im Schachtofen in kompaktem Metall zu gewinnen. Das scheint nicht unmöglich, denn bei der Ferrosiliciumerzeugung auf einem Hochofen der Donnersmarckhütte drang Zink durch den Ofen und erstarrte außen am Mauerwerk; wo das Mauerwerk dünner war, trat das Zn als Dampf heraus u. verbrannte wieder; dieses Zn war sehr rein, enthielt 0,227 % Pb und 0,013 % Fe. — Ein KELLERMANNscher Ofen soll zur Verhüttung ärmerer, leicht schmelzbarer Erze (Galmei) dienen. — Den oberschlesischen Zinkerzen haftet viel Kalk und Magnesia an, infolgedessen findet sich viel Zink in den Muffelrückständen (Räumaschen), besonders als Schwefelzink. — Zuletzt wird eine Modifikation des belgischen SIEMENSschen Regenerativofens durch H. und J. W. HEGELER beschrieben, welche bezweckt, innerhalb des Destillierofens eine gleichmäßig hohe Temperatur zu erhalten. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **53**. 625—27. 2/12. 1905. Breslau.) BLOCH.

Tosio Watanabe, *Über die Abscheidung des Silbers aus Schwefelsilber im Amalgamationsverfahren.* Der Inhalt dieser Abhandlung ist in der Arbeit von F. W. HINRICHSEN und T. WATANABE (Festschrift zum 70. Geburtstag von ADOLF WÜLLNER, 214—26; C. **1905**. II. 1642) enthalten. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **53**. 558—88. 11/11. 1905. Kioto.) BLOCH.

H. Lange, *Die Anwendung des Formaldehyds in Dickmaischbrennereien.* 0,01 % Formaldehyd hemmt schon im hohen Grade die Entw. der schädlichen wilden Milchsäurebakterien; 0,05 % läßt überhaupt keine Schädlinge aufkommen. Verhältnismäßig widerstandsfähig zeigte sich der Pinselschimmel gegen Formalin. Bei Verwendung der den jeweiligen Bedingungen angemessenen Mengen von Formaldehyd wird die Hefe in ihrer Gärtätigkeit erheblich gekräftigt und gestärkt. Auch auf das diastatische Enzym des Malzes übt Formaldehyd eine konservierende u. anregende Wrkg. aus. In gut eingerichteten und bestarbeitenden Betrieben wird die Verwendung des Formaldehyds als Zusatz zur Hefemaische ein gleichmäßigeres u. sicheres Arbeiten zur Folge haben. Die größte Wrkg. aber wird derselbe bei akuten Betriebsstörungen oder in solchen Betrieben aufweisen, wo weniger n. Verhältnisse vorliegen, u. besonders die Reinheit der Gärung zu wünschen übrig läßt. Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte für einen einfachen Betrieb von 3000 l Maischraum pro Hefengefäß ein Zusatz von 100 ccm des käuflichen Formaldehyds (auf 1 l Hefenmaische 0,5 ccm Formalin) täglich erforderlich sein, so daß für die Gesamtkampagne eine Gesamtmenge von 25 l Formalin als Zusatz für die Hefenmaische ausreichen würde. Diese Menge würde sich noch um etwas erhöhen, da auch durch Zusatz geringer Mengen des Antiseptikums zur Hauptmaische der Effekt

noch gesteigert werden kann. Vf. gibt eine genaue Arbeitsvorschrift. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **29**. 1—2. 4/1.) PROSKAUER.

J. Effront, *Beitrag zum Studium der Keimung der Getreidekörner.* Um die Bedingungen zu ermitteln, unter denen das an *Amylase* reichste *Malz* erhalten wird, hat Vf. in zahlreichen Verss. die Zu-, bezw. Abnahme des zuckerbildenden (pouvoir saccharifiant = P. S.) und des stärkelösenden Vermögens (pouvoir liquéfiant = P. L.) einer bei verschiedener Behandlung keimenden *Gerste* verfolgt. Eine 5 g Gerste entsprechende Körnerzahl wird zerrieben, in 100 ccm W. verteilt und 1 Stde. bei 60° der Verzuckerung überlassen. Von dem filtrierten Aufguſs läſst Vf. 2,5 ccm + 57,5 ccm W. auf 100 ccm einer 1%ig. Lsg. von l. Stärke 1 Stde. bei 60° einwirken, bestimmt die gebildete Maltose und berechnet hieraus P. S. = der durch 1 g Gerste gebildeten Maltose. P. L. (= der durch 1 g Gerste in Lsg. gebrachten Stärkemenge) wird mit einem aliquoten Teil des gleichen Aufgusses unter Verwendung von Reisstärke ermittelt. Von den Versuchsergebnissen, über die zum Teil schon berichtet wurde (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 626; C. **1905**. II. 1505), ist nachzutragen: Die während des Keimens gebildete *Diastase* bleibt fast gänzlich an das Eiweiſs gebunden; die Wanderung nach der Wurzel und den Blättern ist kaum nennenswert. Die Menge der Diastase, die von der Beschaffenheit des Korns abhängt, steht in direkter Beziehung zur Dauer der Keimung und zur Entw. des Blattkeims. Bei 15° muſs die Keimung mindestens 10 Tage dauern u. der Blattkeim mindestens 2 mal so lang wie das Korn werden. Ein Malz mit langem Blattkeim zeigt nicht das Maximum der Diastase an, wenn das Wachstum beschleunigt wurde, noch weniger ein Malz mit kurzer Plumula, selbst wenn die Keimung sehr langsam geführt wurde. Aus besonderen Gärverss. mit verschiedenen Malzsorten folgert Vf., daſs P. L. eine sehr sichere Basis für die Beurteilung eines Malzes liefert, während P. S. nicht immer den wirklichen Gehalt an Amylase erkennen läſst, da P. S. durch die während der Keimung gebildeten Aminosäuren beeinfluſst wird. (Bull de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 508—22; Mon. scient. [4] **20**. I. 5—15. November 1905.) MACH.

G. Bode, *Die Einwirkung des Lichtes auf keimende Gerste und Grünmalz.* Gedämpftes blaues Tageslicht befördert die innere Kraft der Keimung und ist daher am meisten geeignet. In gleiche Linie ist elektrisches Licht — Glühlampe mit ihrem wenig aktiven Licht — zu stellen. Hingegen ist ein zerstörender Einfluſs auf die Diastase erkennbar. Beim Verlauf der Keimung im Dunkeln oder hinter gelbem Glas ist der möglicherweise schädigende Einfluſs des Lichtes auf die gebildete Diastase ausgeschaltet. Letztere Art der Keimung eignet sich demnach mehr für die Brennerei, erstere für die Brauerei. (Wchschr. f. Brauerei **22**. 785 bis 786. 30/12. 1905.) WOY.

A. Pfuhl, *Über Ameisensäure.* Vf. hat mit der Verwendung von *Ameisensäure* an Stelle von Milchsäure als Hilfsbeize für Chromsud keine guten Erfahrungen gemacht; die entwickelten Farben waren nicht so walk- u. pottingecht als die unter Zugabe von Milchsäure hergestellten. (Färberzeitung **17**. 7. 1/1.) PRAGER.

C. Schwalbe, *Alte und neue Zeugdruckverfahren.* Demonstrationsvortrag, gehalten vor dem Oberrheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker in Darmstadt am 11/11. 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 81—86. 19/1.) PRAGER.

E. Böttiger und **G. Petzold**, *Zur Kenntnis des technischen Anilinoxydationsschwarz.* Im Anschluſs an ihre erste Abhandlung (Färberzeitung **16**. 227; C. **1905**.

II. 721) machen die Vff. weitere Mitteilungen über das technische *Anilinoxydationsschwarz*. Nach ihren Verss. besteht die Ansicht, daſs das Alkalichromat das weniger vergrünliche Chromat des Emeraldins bilde, zu Unrecht. Irrig ist auch die Ansicht, daſs Dichromat auf das Emeraldin je nach Acidität und Temperatur eine chemische Wrkg. ausübe, welche Unvergrünlichkeit hervorrufen soll. Aus den Verss. der Vff. folgt, daſs k., saure Chromatlsgg. so gut wie keinen Einfluſs bezüglich Nuance und Vergrünlichkeit auf Emeraldin ausüben, bei 80° und höher verschiebt sich die Nuance nach Braun, die Vergrünlichkeit wird etwas geringer, von Unvergrünlichkeit kann aber keine Rede sein. Auch andere Oxydationsmittel, wie $KMnO_4$ in saurer Lsg., Ammoniumpersulfat, Chlorkalklsg. vermochten Emeraldin nicht in ein höheres, unvergrünliches, schwarzes Oxydationsprod. überzuführen. Wie die Vff. bereits in der ersten Abhandlung mitgeteilt haben, entsteht technisch unvergrünliches Schwarz aus Emeraldin nur bei Ggw. von Anilinsalz, Säure u. Dichromat. Auf Grund neuerer Verss. ist diese Anschauung dahin zu präsisieren, daſs das Emeraldin einen Teil des Anilinsalzes zur B. des technischen Oxydationsschwarz verbraucht, während der andere Teil sich als Färbeschwarz über das Oxydationsschwarz lagert.

Ein absol. unvergrünliches Anilinschwarz gibt es nach den Vff. überhaupt nicht. Oxydstionsmittel führen Emeraldin wohl in ein höher oxydiertes, unvergrünliches Prod. über, dessen Chromat aber nicht mehr schwarz, sondern rötlichbraun aussieht. Bei allen Nachoxydationen des Anilinschwarz wird ein Teil desselben in diesen braunen Körper übergeführt, welcher die Nuance des Schwarz verschlechtert, die Vergrünlichkeit hingegen scheinbar herabsetzt, indem durch Mischung des entstehenden Braun und des aus gewöhnlichem Anilinschwarz resultierenden Grün ein dem Auge schwärzer erscheinendes Braunoliv entsteht. (Färberzeitung **17**. 17—19. 15/1.) PRAGER.

W. Vaubel und O. Scheuer, *Über die Aufnahme von mehr als einem Molekül Diazo-, bezw. Tetrazoverbindung bei der Bildung von Azofarbstoffen*. W. VAUBEL hat früher (Chem.-Ztg. **21**. 668; C. **97**. II. 719) beobachtet, daſs die Baumwolle direkt färbenden Farbstoffe die Eigenschaft haben, sich mit einem oder mehr als einem Mol. Tetrazoverb. zu uni., braunen bis schwarzen Körpern zu vereinigen. Die Einw. findet ohne nennenswert N-Entw. statt; auch ist nach einiger Zeit keine freie Diazo- oder Diazoaminogruppe nachweisbar. Diazoverbb. wirken nicht so wie die Tetrazoverbb. Auch ist die Einw. dieser letzteren auf Monoazofarbstoffe sehr gering. Vff. untersuchten die Einw. von 3 Mol. *Tetrazodiphenyl* auf 1 Mol. *R-Salz*. Der S-Gehalt des Reaktionsprod. beträgt 6,5%, während sich für $C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2 + 3N_4C_{12}H_8$ 6,87% berechnet, die Sulfogruppe ist also nicht abgespalten. Beim Erhitzen mit HCl gibt das Kuppelungsprod. keinen N. Es soll noch weiter untersucht werden. (Ztschrft. f. Farbenindustrie **5**. 1—2. 1/1. Darmstadt. Lab. von W. VAUBEL.) PRAGER.

R. Bernard, *Über verschiedene Ersatzstoffe der natürlichen Seide*. (Z. f. angew. Ch. **19**. 86—89. 19/1. — C. **1905**. I. 1675.) BLOCH.

Felix B. Ahrens, *Neue Bestandteile des Steinkohlenteers*. In der Fraktion 20 bis 30° eines Benzolvorlaufs wurde *Butylen* und eine schwefelhaltige Substanz aufgefunden, welche dem CS_2 nahe steht, aber nicht damit identisch ist; ihre Zus. ist noch nicht ermittelt. Aus der Fraktion 30—40° wurde *Amylen* isoliert. Von basischen Bestandteilen der Steinkohlenteers isolierte Vf. *α,β-Dimethylpyridin* aus dem von der chem. Fabrik für Teerprodd. in Erkner in den Handel gebrachten „*α,β*-Pikolin“. Das *α,β-Dimethylpyridin* siedet bei 162—163°; das Pikrat hat den

F. 183° u. ist fast unl. in A. u. W. — Über die Isolierung von γ-Pikolin ist vom Vf. in Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 155; C. **1905**. I. 451 ausführlicher berichtet worden. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. Teil. 1. Hälfte. 137—38. [20/9.* 1904.] Vortrag, gehalten auf der 76. Versammlung zu Breslau.) PRAGER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12m. Nr. 166767 vom 11/11. 1904. [21/12. 1905].

P. Römer, Bernburg a. S., *Verfahren zur Aufschließung von Chromeisenerzen mittels Alkalicarbonats ohne Zuschläge.* Die Aufschließung des Chromeisenerzes mittels Alkalicarbonats geschieht nun in der Weise, daß man ein Schmelzen der Masse zu einem dünnen Fluß unmöglich macht. Dies wird dadurch erreicht, daß man das Erz zunächst mit einer theoretisch unzureichenden Menge von Soda oder Pottasche versetzt, so daß nur ein Teil des Erzes in Chromat verwandelt wird, der andere Teil aber gewissermaßen als Zuschlag dient, die M. locker erhält und dem Sauerstoff der Luft Zutritt gewährt. Der Auslaugerückstand dieser ersten Schmelzmasse wird nun ein zweites Mal mit Soda oder Pottasche versetzt und abermals im Flammofen geglüht. Das zweite Mal wendet man so viel Soda oder Pottasche an, daß sämtliches Chromoxyd des noch im Rückstand befindlichen Chromerzes in l. Alkalichromat verwandelt werden kann. Durch das aus dem Erz herrührende Eisenoxyd, die Magnesia und die sonstige Gangart wird diesmal das Zusammenfließen der M. verhindert. Dieser zweite Prozeß geht bei niedrigerer Temperatur vor sich als der erste.

Kl. 12o. Nr. 165613 vom 9/10. 1904. [27/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung der 5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure aus 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyd und Alkalisulfiten.* Gemäß Patentschrift 94504 (C. **98**. I. 358) entsteht die *5-Nitro-1-benzaldehyd-2-sulfosäure* durch Kochen des 5-Nitro-2-chlor-1-benzaldehyds mit wss. Alkalisulfiten. Das Verf. hat sich als technisch unbrauchbar erwiesen, da sich große Mengen von Nebenprodd., die diazotierbar sind, bei dieser Arbeitsweise bilden. Es wurde nun gefunden, daß die gewünschte Nitroaldehydsulfosäure sich in fast quantitativer Ausbeute erhalten läßt, wenn man unter Vermeidung der Einw. wss. Alkalisulfite auf den Nitrochloraldehyd diesen letzteren in alkoh., bezw. wss.-alkoh. Lsg. in Anwesenheit von in der Lsg. unl. suspendierten Alkalisulfiten erhitzt. Es entstehen bei diesem Verf. nur ganz geringe Mengen diazotierbarer Körper.

Kl. 12o. Nr. 165727 vom 18/19. 1904. [9/12. 1905].

Schimmel & Co., Miltitz-Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Piperonal oder Piperonalchlorid.* Während bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Piperonal bekanntlich Dichlorpiperonalchlorid, $Cl_2CH \cdot C_6H_3 \langle {O \atop O} \rangle CCl_2$, entsteht, wird bei der Einwirkung von Schwefelhalogenverbb. auf *Piperonal* nicht die Aldehydgruppe, sondern nur die Methylengruppe halogenisiert. Die Rk. kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$H\cdot CO\cdot C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2 + 2SCl_2(2S_2Cl_2) =$$
$$H\cdot CO\cdot C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CCl_2 + 2HCl + 2S(4S).$$

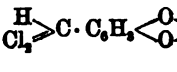
Beim Kochen mit W. zerfällt der entstandene gechlorte Methylenäther, das Dichlorpiperonal, in *Protokatechualdehyd*, Salzsäure und Kohlensäure:

$$H\cdot CO\cdot C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CCl_2 + 2H_2O = H\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2 + 2HCl + CO_2$$

Es ist nicht nötig, fertig gebildeten Chlorschwefel zu verwenden, sondern man kann auch den Halogenschwefel während der Einw. auf Piperonal entstehen lassen. Beispielsweise kann man in ein Gemisch von Piperonal mit Schwefel, auf etwa 130° erhitzt, Chlor einleiten bis zur Beendigung der Rk. und darauf wie oben das Rk.-Prod. durch Kochen mit W. zers. Oder man kann in ein auf etwa 130° erhitztes Gemisch von Piperonal und Schwefel Brom eintropfen lassen oder in das Gemisch Bromdampf einleiten und dann durch Kochen mit W. zers. An Stelle der Halogenverbb. des Schwefels ist auch Schwefelsäurechlorid (Sulfurylchlorid) verwendbar. Es chloriert ebenso wie die Halogenschwefelverbb. nicht die Aldehydgruppe, sondern nur die Methylengruppe im Sinne folgender Gleichung:

$$H\cdot CO\cdot C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2 + 2SO_2Cl_2 = {}^{H}_{O}\rangle C\cdot C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CCl_2 + 2SO_2 + 2HCl.$$

Mit gleichem Erfolge wie Piperonal kann auch Piperonalchlorid (siehe nebenstehende Formel) in der angegebenen Weise in Dichlorpiperonalchlorid verwandelt und dieses in der bekannten Weise in Protokatechualdehyd, Salzsäure und Kohlensäure gespalten werden.



Kl. 12o. Nr. 165897 vom 16/8. 1904. [13/12. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Isovaleriansäurebenzylester*. Wenn man Benzylalkohol oder seine Derivate mit Isovaleriansäure oder ihren Derivaten nach einer der für die Darst. von Estern üblichen Methoden verestert, so entsteht *Isovaleriansäurebenzylester* der Formel $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$, ein farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp_{25}. 136°, das als Sedativum therapeutische Verwendung finden soll. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. aus Benzylchlorid und isovaleriansaurem Natrium, aus Benzylalkohol und Isovalerylchlorid in Ggw. von Pyridin, aus Isovaleriansäure, Benzylalkohol und konz. Schwefelsäure, aus Benzylchlorameisensäureester, $C_6H_5CH_2\cdot O\cdot CO\cdot Cl$, und isovaleriansaurem Natrium und aus Isovaleriansäureanhydrid und Benzylalkohol.

Kl. 12o. Nr. 165980 vom 22/11. 1904. [27/11. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 160273 vom 6/11. 1903; früheres Zus.-Pat. Nr. 164612; vgl. C. **1905**. II. 1751.)

Arnold Voswinkel, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Säureamiden*. Bei dem Verf. des Hauptpatents kann der Harnstoff und das Urethan durch andere aliphatische Säureamide ersetzt werden, da das *Tannin* auch befähigt ist, sich mit aliphatischen *Säureamiden* und *Formaldehyd* zu Methylen-Tannin-Säureamiden zu kondensieren. Diesen Prodd. kommt die nachstehende allgemeine Formel zu: $CH_2\langle{}^{NH\cdot CO\cdot R}_{C_{14}H_9O_9}$. Die Kondensation geht hier wesentlich langsamer vor sich; man arbeitet daher am besten mit Kondensationsmitteln, wie wss. Salzsäure. *Methylentanninformamid* aus

Tannin, Formaldehyd, Formamid und wss. Salzsäure von der Formel $C_{16}H_{12}O_{10}N$ ist ein hellbraunes Pulver, unl. in W. u. A. Diese Verb., sowie die entsprechenden Verbb. aus Acetamid und Propionamid haben keinen scharfen F., sie bräunen sich bei ungefähr 200°, um sich bei weiterem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung zu zers. In Lagg. von kohlensauren Alkalien, von Borax wie auch essigsaurem Natrium sind die Präparate ll. und können hieraus durch SS. wieder unverändert abgeschieden werden.

Kl. 12e. Nr. 165984 vom 8/8. 1903. [18/12. 1905].

Simon Gärtner, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung eines in Wasser löslichen Polychlorals.* Es wurde gefunden, daſs man durch Einw. von Pyridin oder anderen Aminen auf *Chloral* in der Kälte und Behandeln des Prod. mit Mineralsäuren zu einem einheitlichen und beständigen Polychloral, $(C_2OHCl_3)_x$, gelangt, welches hypnotische Wrkg. besitzt und ein sehr brauchbares Schlafmittel bildet.

Zur Darst. dieses Polychlorals versetzt man beispielsweise Chloral unter energischer Kühlung mittels Eis und Rühren tropfenweise mit Pyridin, bis die M. zu erstarren beginnt, und rührt dann weiter, bis sie völlig hart geworden ist. Sodann zerkleinert man rasch die schneeweiſse M. und schüttelt sie etwa 50 Minuten lang mit der Hälfte ihres Gewichtes an verd. Salzsäure oder anderen SS., saugt die Fl. von dem Unl. sofort scharf ab und wäscht mit k. W. nach, bis das W. nicht mehr sauer reagiert. Das erhaltene Prod. preſst man gut ab, zerkleinert und trocknet es (zweckmäſsig im Vakuum) über konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd. An Stelle von Pyridin kann man auch andere Amine, wie Allylamin etc., zum Polymerisieren des Chlorals verwenden. Trimethylamin darf nur in Ggw. von verdünnend wirkenden, indifferenten Lösungsmitteln zur Polymerisation verwendet werden. Wesentlich für das Ergebnis des Verf. ist, daſs das rohe Polymerisationsprod. nur in Ggw. von SS. mit W. in Berührung kommt. Das so hergestellte *Polychloral* ist eine weiſse, nach Chloral riechende Substanz, welche sich von den schon bekannten Polychloralen dadurch unterscheidet, daſs sie sich bereits in W. und A. von gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rascher vollständig löst unter B. von Chloralhydrat, bezw. Chloralalkoholat. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schm., allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird durch Alkalien glatt in Chlf. und Ameisensäure gespalten. Es besitzt eine stark hypnotische Wrkg., wirkt daneben auch anästhesierend und ist weniger giftig als Chloralhydrat.

Kl. 12p. Nr. 164663 vom 6/12. 1900. [9/12. 1905].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen.* Das Verf. zur Darst. von kolloidalen *Wismutoxydpräparaten* besteht darin, daſs man die nach den Patenten 129031 und 133587 (vergl. C. **1902**. I. 687 und II. 491) darstellbaren Natriumsalze von Eiweiſsspaltungsprodd. mit bestimmten Mengen l. Wismutsalze und mit überschüssigen Mengen kohlensauren oder ätzenden Alkalis versetzt und die so gebildeten kolloidalen Lagg. durch Diffusion gegen W. reinigt. Der Gehalt der Präparate an Wismutoxyd hängt in erster Reihe von der angewendeten Menge des Wismutsalzes ab, es üben aber auch die als Ausgangsmaterial gewählten Eiweiſsprodd. und die Arbeitsbedingungen einen Einfluſs auf den Gehalt der Präparate an Wismutoxyd aus. Bei Verwendung von Eiweiſsspaltungsprodd. mit niedrigerem Mol.-Gew., die daher ein gröſseres Alkalibindungsvermögen besitzen, können auch Präparate mit einem Wismutgehalt bis zu 40% erhalten werden. Die in der Patentschrift genauer beschriebenen Präparate aus lysalbinsaurem Natrium enthalten 11, bezw. 20% Wismut; sie stellen helle, gelbe bis braungelbe Pulver dar, die in

k. W. sll. mit gelblicher Farbe. In der Lsg. ist das Wismut ohne vorherige Zerstörung des Moleküls nicht nachzuweisen; durch Schwefelwasserstoff wird eine braune Färbung, aber keine Fällung bewirkt.

Kl. 12p. Nr. 165223 vom 19/3. 1904. [24/11. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.* Es wurde gefunden, daſs die durch Einw. von *Dicyandiamid* in Ggw. von alkal. Kondensationsmitteln auf dialkylierte Cyanessigester oder Malonester, bezw. Malonitrile entstehenden neuen Pyrimidinderivate, denen wahrscheinlich Formel I. zukommt (worin R Alkylradikale, X Sauerstoffatome oder Iminogruppen bedeutet), die Eigenschaft haben, bei der Behandlung mit SS. unter Austausch der in ihnen enthaltenen stickstoffhaltigen Substituenten (Cyanimid-, bezw. Iminogruppen) gegen Sauerstoffatome glatt in die bekannten wertvollen Dialkylbarbitursäuren überzugehen. Das Kondensationsprod. aus *Diäthylcyanessigsäureester* und *Dicyandiamid* in Ggw. von Alkalialkoholat von der Formel (II.),

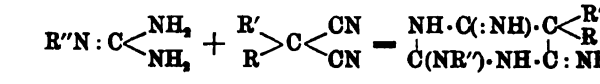
kleine Nadeln (aus W.), F. 265°, gibt z. B. beim Kochen mit 20%ig. Schwefelsäure *Diäthylbarbitursäure.* In analoger Weise entsteht diese beim Erhitzen mit wss. SS. aus *Diäthyldioxycyaniminopyrimidin* (aus Diäthylmalonsäureester und Dicyandiamid in Ggw. von Alkalialkoholat), F. 242°, ferner aus dem Kondensationsprod. von Diäthylmalonitril mit Dicyandiamid, dem *Diäthyldiiminocyaniminopyrimidin* vom F. 270°. Das durch Kondensation von Dipropylcyanessigester mit Dicyandiamid erhältliche *Dipropyliminocyaniminooxypyrimidin* vom F. 272° liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure *Dipropylbarbitursäure.*

Kl. 12p. Nr. 165691 vom 2/3. 1902. [18/11. 1905].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Derivaten.* Das Verf. beruht darauf, daſs die Alkalisalze des *Phenylglycins*, dessen Homologe und Derivate, beim Erhitzen mit Natriumoxyd und einem Verdünnungs-, bezw. Verflüssigungsmittel, wie Ätzkali, Ätznatron oder Mischungen dieser Substanzen, in viel glatterer Weise in *Indoxyl*, bezw. Indoxylderivate übergeführt werden, als beim Erhitzen mit Ätzalkalien allein. Das Natriumoxyd wirkt stärker wasserentziehend als die Alkalien, u. deshalb findet auch die Indoxylbildung bei Anwendung von Natriumoxyd bei niedrigeren Temperaturen statt, als bei der Kondensation mit Alkalien allein. Das Natriumoxyd wird aus metallischem Natrium gewonnen. Nach einem in der Patentschrift angegebenen ausführlichen Beispiel gewinnt man aus 10 kg Phenylglycinkalium 4,8 kg Indigo.

Kl. 12p. Nr. 165692 vom 11/2. 1904. [20/11. 1905].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Triiminobarbitursäuren.* Es wurde gefunden, daſs *Malonitril* und seine am Kohlenstoff mono- u. dialkylierten Homologen sich mit *Guanidin* und dessen am Stickstoff substituierten Derivaten durch alkal. Kondensationsmittel zu *Triiminobarbitursäuren* (2,4,6-Triaminopyrimidinen) kondensieren läſst. Aber auch ohne solche Kondensationsmittel gelingt die Vereinigung, wenn man die Körper längere Zeit u. bei höherer Temperatur, bezw. unter Druck aufeinander einwirken läſst. Die Rk. dürfte nach folgendem Schema verlaufen:



wobei R, R_1, R_2 Wasserstoffatome, gleiche oder verschiedene einwertige Radikale bedeuten können. Die so entstandenen Pyrimidinderivate lassen sich durch ammoniakabspaltende Mittel in die entsprechenden Barbitursäuren überführen, von denen besonders die am Kohlenstoff alkylierten Prodd. als Schlafmittel technischen Wert besitzen. *2,4,6-Triaminopyrimidin*, aus Malonitril und Guanidin, kristallisiert mit Kristallalkohol in farblosen Nadeln, schm. bei 252° (korr.) reagiert stark auf Phenolphtaleïnpapier, gibt mit verd. Mineralsäuren wl. Salze, mit Essigsäure u. Natriumnitrit einen hellvioletten Nitrosokörper. *5-Monoäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin* aus Monoäthylmalonitril und Guanidin, schm. bei 190° (korr.) reagiert stark alkal. und ist ll. in W. *5-Diäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin*, aus Diäthylmalonitril u. Guanidin, schm. gegen 240° unter Aufschäumen, es ist in W. und verd. SS. ll. und reagiert stark alkalisch. *2-Äthyl-5-diäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin* aus Diäthylmalonitril und Methylguanidin kristallisiert aus A. in A. enthaltenden würfelähnlichen harten Kristallen, die bei 172° unter Aufschäumen schm. Das *Cyanpyrimidinderivat*, $C_9H_{14}N_6$, aus Diäthylmalonitril und Dicyandiamid bildet farblose Prismen (aus Amylalkohol), F. 183° (korr.), wl. in W. und Alkalien, in verd. Salzsäure l. Dieselbe Verbindung $C_9H_{14}N_6$ entsteht beim Erhitzen von Diäthylmalonitril mit Biguanid und alkoh. Natriumäthylat.

Kl. 12p. Nr. 165693 vom 11/2. 1904. [20/11. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 156385 vom 12/7. 1903; vgl. C. **1905**. I. 58.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Überführung von 5-alkylierten Diamino-oxy- und Triaminopyrimidinen in die entsprechenden Barbitursäurederivate.* Die vorliegende Abänderung des durch Patent 156385 geschützten Verf. zur Darst. der Barbitursäure und ihren Homologen besteht darin, daſs man an Stelle des 2,6-Dioxy-4-aminopyrimidins oder dessen Derivaten hier 5-Mono- u. 5-Dialkyl-4,6-diamino-2-oxy-, bezw. 4,6,2-triaminopyrimidine (Di- und Triiminoalkylbarbitursäuren) zwecks Überführung in die entsprechenden Alkylbarbitursäuren mit wss. SS. erhitzt. — So gewinnt man *Diäthylbarbitursäure* aus dem bei 272° schm. *5-Diäthyl-2-oxy-4,6-diiminopyrimidin* (aus Diäthylmalonitril und Harnstoff), sowie aus dem bei 240° schm. *5-Diäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin* (aus Diäthylmalonitril und Guanidin). — *5-Monoäthyl-2,4,6-triiminopyrimidin* vom F. 190° (korr.) (aus Monoäthylmalonitril und Guanidin) gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 115—120° *Monoäthylbarbitursäure*, F. 194°. Das aus Monopropylcyanacetamid durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd im Vakuum erhältliche *Monopropylmalonitril* (farbloses, schwach riechendes Öl, Kp_{750} 210°) gibt mit Harnstoff in Ggw. von Natriumäthylat *5-Monopropyl-2-oxy-4,6-diiminopyrimidin*, farblose Kristalle, die sich bei 300° zers., ohne zu schm., ll. in SS. und in Alkalien, wl. in h. W., A. oder Ä.; beim Erhitzen mit 20%ig. Salzsäure auf 120° entsteht *Monopropylbarbitursäure*, F. 208° (korr.).

Kl. 12p. Nr. 165698 vom 9/6. 1904. [27/11. 1905].

J. D. Riedel, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins.* Es wurde gefunden, daſs man durch Überführung des Morphins in die Bromalkylate zu Verbb. gelangt, welche von narkotischer Wrkg. sind, daneben aber durch geringere Giftigkeit vor der ursprünglichen Alkaloidbase sich vorteilhaft auszeichnen. Die leichtere Löslichkeit bei guter Kristallisationsfähigkeit ist ein weiterer Vorzug dieser neuen quaternären Salze. Diese Bromalkylate lassen sich in bequemer Weise aus Morphin entweder unmittelbar durch Einw. der betreffenden Alkylbromide oder durch Umsetzung der Dialkylsulfatadditionsprodd. des Morphins mit Bromsals- oder Bromwasserstoffsgg. herstellen. Weitere Darstellungsweisen der Bromalkylate des Morphins sind in der bekannten Umsetzung der quaternären Alkyljodide und -sulfate und in der Neutralisation der

Alkylmorphiniumbasen mit Bromwasserstoffsäure gegeben. — *Morphinbrommethylat* bildet farblose, feine Nadeln, die bei 260° zusammensintern u. bei 265—266° schm.; es ist ll. in w. W., in k. W. etwa im Verhältnis 1 : 20; in starkem A. und in Chlf. ist es wl., in Ä. unl. — *Morphinbromäthylat* kristallisiert in farblosen Nädelchen, F. 245°, ll. in W., wl. in A.

Kl. 12q. Nr. 165650 vom 4/11. 1904. [28/11. 1905].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von 5-Nitro-2-aminophenol.* Das als Ausgangsmaterial bei der Herst. von Farbstoffen verwendbare *5-Nitro-2-aminophenol*, das bisher nur vom Diacetyl-o-aminophenol ausgehend dargestellt werden konnte, wird nun in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man *Äthenyl-o-aminophenol* in schwefelsaurer Lsg. nitriert u. das entstandene *Nitroäthenyl-o-aminophenol*, z. B. durch Erwärmen mit Salzsäure, aufspaltet.

Kl. 12q. Nr. 165728 vom 18/8. 1903. [24/11. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Amino-, bezw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinonen und ihren Derivaten.* Amino-, bezw. Alkylamino- und Arylaminoanthrachinone und ihre Derivate, welche als Ausgangsmaterialien bei der Herst. von Farbstoffen dienen sollen, werden erhalten, wenn man auf Anthrachinonaryläther (Pat. 158 531; C. **1905**. I. 1517) oder Anthrachinonthioaryläther (Pat. 116 951; C. **1901**. I. 210), bezw. Derivate dieser Körper Ammoniak, bezw. Mono- und Dialkylamine oder primäre Arylamine einwirken läßt. Andere am Anthrachinonkern haftende negative Radikale werden event. mit ersetzt; diese Substitutionen können auch stufenweise erfolgen. So erhält man beim Erhitzen des *Erythrooxyanthrachinonphenyläthers* mit *Methylamin*pyridinlsg. das bekannte *α-Methylaminoanthrachinon* (Pat. 144 634; C. **1903**. II. 750); mit *Anilin* das bekannte *α-Phenylaminoanthrachinon* (Pat. 115 048; C. **1900**. II. 1093); mit *β-Naphtylamin* das bisher aus *α*-Monohalogenanthrachinon und *β*-Naphtylamin erhaltene *1,3-Naphtylaminoanthrachinon* (s. auch Pat. 142 052; C. **1903**. II. 80); aus *Anthrarufindiphenyläther* und Monomethylaminpyridinlsg. das bekannte *s. 1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 144 634); aus Anthrarufindiphenyläther und *Dimethylamin*pyridinlsg. das *1-Dimethylamino-5-phenoxyanthrachinon*, das bereits aus 1-Nitro-5-dimethylaminoanthrachinon u. Phenol erhalten hat (vgl. Pat. 158 531; C. **1905**. I. 1517), F. 147—149°; aus Anthrarufindiphenyläther u. *p-Toluidin* das *1,5-Di-p-tolylaminoanthrachinon* (Pat. 106 227; C. **1900**. I. 740); aus *Chrysazindiphenyläther* und *Monomethyl*aminpyripinlsg. das *s. 1,8-Dimethylaminoanthrachinon* (Pat. 144 634); aus Chrysazindiphenyläther und *Dimethylamin*pyridinlsg. das *1-Dimethylamino-8-phenoxyanthrachinon*, F. 127—128°; aus Chrysazindiphenyläther und *Anilin* das *1-Phenoxy-8-phenylaminoanthrachinon*, lange glänzende Nadeln, F. 173 bis 174°; aus dem nach Pat. 116 951 aus p-Thiokresol und 1,8-Dinitroathrachinon erhältlichen *Chrysazin-di-p-thiokresoläther* und Methylaminpyridinlsg. das *s. 1,8-Dimethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 144 634) in dunkel glänzenden Blättchen; aus dem nach Pat. 158 531 durch Ersatz einer Nitrogruppe im 1,8-Dinitroanthrachinon gegen den Orthokresolrest erhältlichen *1-Nitro-8-oxyanthrachinon-o-kresyläther* u. Methylaminpyridinlsg. das *s. 1,8-Dimethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 144 634); aus dem nach Pat. 116 951 aus p-Thiokresol u. 1,5-Dinitroanthrachinon erhältlichen *1-Nitro-5-p-thiokresoläther* und *Dimethylamin*pyridinlsg. das *1,5-Tetramethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 136 777; C. **1902**. II. 1372); aus 1-Phenoxy-5-anthrachinonsulfosäure (Pat. 158 531) und Monomethylaminlsg. das *s. 1,5-Dimethyldiaminoanthrachinon* (Pat. 144 634) u. aus 1-phenoxy-5-anthrachinonsulfosaurem Ammonium u. *Ammoniak* das *1,5-Diaminoanthrachinon.*

Kl. 12q. Nr. 166600 vom 9/12. 1904. [19/12. 1905].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Nitrierung von m-Diarylsulfodiamiden.* Wie nach den Patt. 157 859 und 163 516 (vgl. C. **1905**. I. 415 und II. 1207) Arylsulfoamide, so lassen sich nun auch die *m-Diarylsulfodiamide* durch Einw. verd. Salpetersäure in der Weise nitrieren, dafs eine Nitrogruppe in p-Stellung zu einer der beiden Arylsulfoaminogruppen eintritt; dabei ist es gleichgültig, ob beide p-Stellungen zu den Arylsulfoaminogruppen frei sind, oder ob eine derselben besetzt ist. In jedem Falle tritt nur eine Nitrogruppe in den Kern ein. Isomere Mononitroverbb. oder Dinitroderivate entstehen nicht oder nur in minimalen Mengen. Die Nitrierung geschieht in gleicher Weise in wässeriger Suspension oder in Gegenwart. eines Lösungsmittels. Die Diarylsulfodiamide erhält man nach dem üblichen Verfahren, indem man auf 1 Molekül des betreffenden m-Diamins 2 Molekül Arylsulfochlorid und die entsprechende Menge Soda einwirken läfst. So erhält man aus dem aus p-Toluolsulfochlorid und m-Phenylendiamin gebildeten *p-Tolylsulfo-m-phenylendiamin* (weifse Kriställchen, F. 172°) das bei 169° schmelzende p-Nitroderivat, $C_6H_3(NH\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2^{1,3}\cdot(NO_2)^6$ (braungelbe Kriställchen, F. 169°), aus dem durch Abspaltung der beiden p-Tolylsulfogruppen das *Nitro-m-phenylendiamin*, $C_6H_3(NH_2)_2^{1,3}(NO_2)^6$, entsteht. — Aus dem aus demselben Sulfochlorid und m-Toluylendiamin gebildeten *Di-p-tolulsulfo-m-toluylendiamin* (weifse Nädelchen, F. 192°) erhält man das bei 210° schm., gelbe Kristalle bildende Nitroprod. $C_6H_2(NH\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2^{1,3}(CH_3)^4(NO_2)^6$, das durch Abspaltung der Tolylsulfogruppen das mit dem *2,4-Diamino-5-nitro-1-toluol* identische *Nitro-m-toluylendiamin* liefert. Aus dem aus demselben Sulfochlorid u. dem p-Chlor-m-phenylendiamin gebildeten Disulfamid, $C_6H_3(NH\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2^{1,3}\cdot Cl^4$ (weifse Prismen, F. 215°), erhält man das Nitroderivat, $C_6H_2(NH\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2^{1,3}\cdot Cl^4(NO_2)_6$ (gelbe Prismen, (F. 196°). Aus dem aus Benzolsulfochlorid u. m-Toluylendiamin gebildeten *Diphenylsulfo-m-toluylendiamin* (weifse Nädelchen, F. 191°) erhält man das Nitroprod. $C_6H_3(NH\cdot O_2S\cdot C_6H_5)_2^{1,3}\cdot(CH_3)^4(NO_2)^6$ (gelbe Prismen, F. 185°). Die Nitrodiarylsulfodiamide sind in W. wl., aber ll. in Alkalien u. in kohlensauren Alkalien; durch Reduktion gehen sie in die entsprechenden Aminoverbb. u. durch Abspaltung der Arylsulfogruppen, wie gezeigt, in die entsprechenden Nitrodiamine über. Die so entstehenden Amino-, bezw. Nitroaminoverbb. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 166748 vom 17/1. 1904. [28/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 156762 vom 8/9. 1903; vgl. C. **1905**. I. 313.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonmethyläthern.* Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgehändert, dafs man zwecks Gewinnung des β-Oxyanthrachinonmethyläthers die dort verwendeten Anthrachinon-α-sulfosäuren durch die Anthrachinon-β-monosulfosäure ersetzt.

Kl. 16. Nr. 165976 vom 17/1. 1902. [2/12. 1905].

Hermann S. Gerdes jr., Bremen, *Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels aus Torf und dergl.* Das Verf. bezweckt die Herst. eines l. humussaure Salze in Verb. mit Silikaten u. Phosphaten enthaltenden Düngemitteln u. bezweckt, Phosphate u. insbesondere Silikate in einen Zustand zu bringen, der ihre leichte Verwendbarkeit als Düngemittel dadurch sichert, dafs ein Zusammenbacken u. Erhärten verhindert wird und somit die Streufähigkeit und die Möglichkeit der feinsten Verteilung dauernd erhalten bleibt. Zugleich wird die Assimilierbarkeit der Silikate u. Phosphate ganz besonders günstig beeinflufst. Zu dem Ende macht man zunächst humose oder Humussäure enthaltende Stoffe, wie verweste Tier- oder Pflanzen-

körper, Braunkohle, Torf, Schwarzmoor oder Humuserde in bekannter Weise dadurch l., daſs man sie mit Lagg. von kaustischen oder kohlensauren Alkalien behandelt. Die so erhaltene feuchte M. gelangt hauptsächlich als Ganzes zur Verwendung, doch kann sie auch ausgelaugt werden, und die erhaltene Lag. als solche allein Verwendung finden. Im ersteren Falle wird die durch Alkalien l. gemachte feuchte humose Masse mit den Silikaten oder Phosphaten (auf 50 Gewichtsteile humoser Stoffe 50 Gewichtsteile Silikate oder Phosphate) oder Mischungen derselben gemengt und gründlich durchgearbeitet. Die erhaltene M. kann direkt als Düngemittel verwendet, nötigenfalls aber auch zuvor getrocknet und gemahlen werden.

Kl. 21b. Nr. 166369 vom 11/12. 1904. [15/12. 1905].

Thomas Alva Edison, Llewellyn Park (V. St. A.), *Nickelsauerstoffverbindungen enthaltende und mit besserleitenden Stoffen versetzte wirksame Masse für positive Polelektroden von alkalischen Sammlern.* Der aus Nickelhydroxyd u. Schuppengraphit bestehenden aktiven M. des EDISONschen alkal. Stromsammlers wird eine geringe Menge (ca. 6%) *Wismuthydroxyd* beigemischt, wodurch die Kapazität der M. bis zu 20% erhöht werden soll. Das Wismuthydroxyd kann der fertigen M. zugemischt oder aber gleichzeitig mit dem Nickelhydroxyd gefällt werden.

Kl. 21c. Nr. 166370 vom 25/4. 1903. [15/12. 1905].

Chemisch-technische Fabrik, Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg, *Verfahren zur Erhöhung der elektrischen Isolationsfähigkeit von Marmor.* Die elektrische Isolationsfähigkeit von natürlichem Marmor, um ihn besser zur Herst. elektrischer Schalttafeln geeignet zu machen, wird nun dadurch erhöht, daſs Lagg. fester oder festwerdender, nicht flüchtiger isolierender Stoffe wie Asphalt, Paraffin, Kautschuk, Guttapercha, Leinöl und andere trocknende und verharzende Öle in den Marmor, in üblicher Weise durch abwechselndes Vakuum u. Druck eingeführt werden, worauf das Lösungsmittel verdunstet wird.

Kl. 21h. Nr. 166160 vom 18/11. 1903. [15/12. 1905].

David Ranken Shirreff Galbraith, Remuera (Auckl.) u. **William Steuart**, Auckland (Neuseeland), *Verfahren und Einrichtung zur Behandlung von pulverförmigen Erzen und dergl. im elektrischen Ofen.* Zur Behandlung pulverförmiger Erze, Metalloxyde im elektrischen Ofen läſst man nun das in bekannter Weise regenartig im Ofen niederfallende Material auf den Ofen in mehreren Lagen übereinander rostartig durchziehende u. zueinander versetzt angeordnete, nicht leitende, mit flachen Scheiteln versehene Ablenker auffallen, wobei es sich selbst als Widerstand zwischen die an den Enden dieser Ablenker liegenden Elektroden einschaltet. Infolgedessen wird es bei dem unter Schmelzen erfolgenden langsamen Herabgleiten von Ablenkerreihe zu Ablenkerreihe gleichmäſsig erhitzt u. gut durchmischt. Dabei erhalten die zur Zerlegung des pulverförmigen Schmelzgutes in getrennte Ströme dienenden, aus Isolationsmaterial hergestellten Ablenker eine solche Gestalt, daſs das auf sie auffallende Gut auf den Scheiteln aufruhen und hier durch Berührung mit an den Enden der Ablenker angeordneten Polen einer Elektrizitätsquelle sich selbst als Widerstand einschaltend Stromkreise schlieſsen muſs. Dadurch wird es selbst nur während seines Aufliegens auf den Scheiteln der Ablenker, ohne daſs diese selbst beträchtlich erhitzt werden, hoch erhitzt und event. geschmolzen, um hierauf in Ströme zerlegt auf die nächst tiefer liegenden Ablenker aufzufallen.

Kl. 21h. Nr. 166374 vom 23/1. 1904. [12/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164802 vom 23/12. 1903; vgl. C. **1905**. II. 1760.)

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, und **Walther Nernst**, Göttingen, *Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von*

elektrischen Heizkörpern aus Legierungen von Silicium, Titan, Zirkon oder Thor. Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin abgeändert, dafs das Bindemittel gleichzeitig den leitenden Bestandteilen beigemischt und mit diesen — gegebenenfalls nach vorheriger Formgebung — zusammengeschmolzen wird.

Kl. 22a. Nr. 165743 vom 9/7. 1904. [13/12. 1905].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken, vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Monoazofarbstoffe.* Von Diazoderivaten aus o-Aminonaphtolen ist bis jetzt erst der Diazokörper aus der 2-Amino-3-naphtol-6-sulfosäure mit 1-Phenyl-5-pyrazolonen, welche in der 4 Stellung nicht substituiert sind, gekuppelt worden (Pat. 134162; vgl. C. **1902**. II. 918). Nun wurde aber gefunden, dafs die Diazokörper, sowohl der unnitrierte als auch der nitrierte, aus der *1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure*, die nach der französischen Patentschrift 349989 und dem Pat. 164665 (vgl. S. 108) technisch noch bedeutend leichter zugänglich geworden sind, wie die 2-Diazo-3-naphtol-6-sulfosäure, sich sehr leicht mit den oben erwähnten *1-Phenyl-5-pyrazolonen* kuppeln und so sehr wertvolle Farbstoffe liefern, welche von den Farbstoffen der 2-Diazo 3-naphtol-6-sulfosäure, deren Wollfärbungen durch Nachchromieren nur braunrotgelbe Nuancen liefern, in vorteilhafter Weise durch die lebhaft roten Nuancen ihrer mit Bichromat nachbehandelten Färbungen sich unterscheiden.

Kl. 22a. Nr. 166768 vom 8/8. 1902. [9/12. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe aus 1,5-Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.* Die nach Pat. 157786 (C. **1905**. I. 481) aus o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten einerseits und 1,5-Dioxynaphtalin andererseits erhaltenen o-Oxymonoazofarbstoffe liefern beim Nachchromieren schwarze Farblacke von tadelloser Pottingechtheit. Es hat sich nun aber herausgestellt, dafs auch diejenigen Farbstoffe aus o-Aminophenolsulfosäuren und deren Derivaten, zu deren Herst. an Stelle des genannten Dioxynaphtalins dessen *Monosulfosäuren* verwendet werden, beim Nachchromieren derartige hervorragend echte Farblacke zu liefern vermögen. Durch diese Echtheitseigenschaften unterscheiden sich die neuen Prodd. vorteilhaft von den bisher bekannt gewordenen o-Oxyazofarbstoffen aus isomeren Dioxynaphtalinsulfosäuren (vgl. z. B. Pat. 131527, C. **1902**. I. 1383, und brit. Pat. 11437/98).

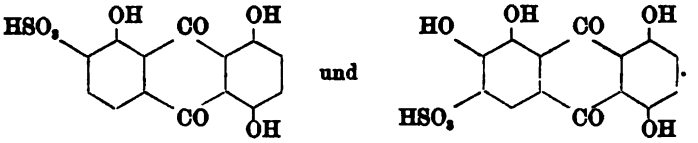
Kl. 22a. Nr. 166903 vom 2/6. 1904. [21/12. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen.* Neue rote Azofarbstoffe, welche sich durch die besondere Affinität zur Baumwollfaser, sowie durch Schönheit und Echtheit der Nuancen auszeichnen, werden nun erhalten, wenn man die nach Pat. 165126 (vgl. C. **1905**. II. 1755) durch Einw. von Alkalipolysulfiden auf die Kondensationsprodd. aus aromatischen Aldehyden und Aminonaphtolsulfosäuren erhältlichen *Oxysulfosäuren der Thiazolreihe* mit Diazoverbindungen kuppelt.

Kl. 22b. Nr. 165860 vom 24/9. 1904. [2/12. 1905].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung neuer Polyoxyanthrachinonsulfosäuren.* Sulfiert man *1,4,5-Trioxyanthrachinon* oder *Alizarinbordeaux* nach dem üblichen Verf., so erhält man keine einheitlichen Prodd., sondern ein Gemenge schwer trennbarer verschiedener Sulfosäuren. Gleichzeitig findet durch die Schwefelsäure leicht eine Oxydation (Einführung weiterer Hydroxylgruppen) statt. Ganz andere Resultate erhält man nun aber, wenn man diese Oxyanthrachinone bei Ggw. von Borsäure sulfiert. Es entstehen

hierbei glatt und ohne Oxydationserscheinungen einheitliche Sulfosäuren, welche leicht in reinem Zustande isoliert werden können und wahrscheinlich die nachstehende Konstitution besitzen:



Die so erhaltenen *Sulfosäuren des 1,4,5-Trioxyanthrachinons und des Alizarinbordeaux* sind dadurch besonders wertvoll, daſs sie sich mit primären Arylaminen glatt zu grünen Farbstoffen kondensieren lassen, wobei die Sulfogruppe erhalten bleibt und mithin direkt wasserlösliche, zum Färben geeignete Prodd. erhalten werden. Das Natronsalz der ersteren Sulfosäure bildet schöne, orangerote Kristalle; ihre Lsg. in W. ist orange, wird durch Soda violett, durch Natronlauge violettblau. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist violettrot, wird durch Borsäure etwas röter u. klarer mit roter Fluoreszenz u. zeigt dann ein Spektrum, welches gegenüber demjenigen des 1,4,5-Trioxyanthrachinons etwas nach Grün verschoben ist. Das Natronsalz der Sulfosäure aus Alizarinbordeaux bildet orangerote Kristalle, die Lsg. in W. ist orange, wird durch Soda violett, durch Natronlauge blau gefärbt. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist blaurot und zeigt ein Spektrum, bestehend aus einem Bande in Gelb und einem etwas schwächeren in Grün. Durch Borsäure wird die Schwefelsäurelsg. intensiv blau und zeigt nun ein Spektrum, bestehend aus einem starken Streifen in Orange und einem schwachen zwischen Gelb und Grün. Chromierte Wolle wird durch die beiden Sulfosäuren in schönen blauvioletten, tonerdegebeizte in rotvioletten Nuancen angefärbt.

Kl. 22d. Nr. 166680 vom 18/11. 1904. [29/12. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines gelben Sulfinfarbstoffs.* Leitet man bei Ggw. von salzsäurebindenden Mitteln Phosgen in die wss. Lsg. von *1-Acetamino-2,4-diaminobenzol*, so wird dieses in ein in W. wl. Harnstoffderivat, den *Diacetyltetraminodiphenylharnstoff*, übergeführt; derselbe bildet ein farbloses, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in SS. und Alkali fast unl. Pulver. Der F. liegt oberhalb 300°. Schm. man den so erhaltenen Körper mit Schwefel, so erhält man eine in Schwefelalkalien mit citronengelber Farbe l. Substanz, die unmittelbar als Farbstoff verwendet werden kann. Dieser unterscheidet sich durch die leuchtend gelbe Farbe sehr wesentlich von den in der Patentschrift 146914 (vgl. C. **1903**. II. 1486) beschriebenen Farbstoffen aus m-Phenylendiaminharnstoff und m-Toluylendiaminharnstoff, die grau, bezw. braun färben.

Kl. 22d. Nr. 166865 vom 13/12. 1904. [30/12. 1905].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffes.* Ein wertvoller gelber Schwefelfarbstoff entsteht, wenn man ein Gemenge von *Acet-p-toluidin* mit *Benzidin* und Schwefel auf höhere Temperaturen erhitzt. Da Acet-p-toluidin beim Erhitzen mit Schwefel allein keinen Farbstoff liefert, so wirkt das Benzidin nicht lediglich als Verdünnungsmittel, sondern nimmt bei dem vorliegenden Verf. an der Reaktion teil. Der neue Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle goldgelbe, waschechte Färbungen, deren Nuance durch eine Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln eine mehr reingelbe wird.

Schluſs der Redaktion: den 22. Januar 1906.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gebiete der

reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. **W. Staedel.**

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden,
soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chemischen Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten in 8., mit 1 lithogr. Tafel. Preis 4 ℳ.

Inhalt: Die Stammtafel der Elemente. Die Atomgewichte. Die Atomgewichts-Unterschiede. Die Volumgewichte. Die Atomvolume. Die Wärmecapacitäten. Die Atomwärmen. Die Volumwärmen. Die elektrochemische Spannung. Der Magnetismus. Die Wertigkeit. Die unbekannten Elemente. Die organischen Elemente.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11.

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
— dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—
Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—
Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—
Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 86.—
Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Expl. Selten. ℳ 60.—
Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—
Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 105.—
— dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 118.—
Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—
Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881. (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 40.—
— Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—8. 1887—1905. Hfzbde. (335 ℳ.) ℳ 240.—
Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.—
— Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin,** NW., Karlstr. 11.

Kryptol
Elektrische Heizapparate
und
elektrische Oefen
für
Industrie u. Laboratorium
ohne
Platina, oder andere
metallische Heizkörper
der
Kryptol, G. m. b. H.
Berlin N. 24
Oranienburger
Strasse 65.
Bezüge direkt
oder durch alle ein-
schlägigen Geschäfte.

Verlangen Sie Preisliste No. 67.

Säcke

jeder Art **kauft** ab allen Stationen die Sackgrosshandlung von **S. Glücksohn, Berlin N. 20.**

Grösseres Quantum

Grünerde

ist im Laufe des Jahres 1906 preiswert abzugeben. Anfragen bef. u. „J. D. 201“ **Pozsonyi & Berger, Berlin SW. 12.**

Thonerde

Tüchtiger, erfahrener

Betriebsleiter

oder **Werkmeister**

wird von ausländischer Thonerdefabrik (Verfahren nach Dr. Bayer) zum baldmöglichsten Eintritt gesucht.

Ausführliche Offerten unter Chiffre **Z. C. 828** an die Annoncen-Expedition **Rudolf Mosse, Zürich.**

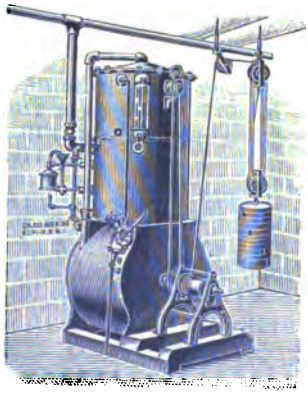
Knet- & Misch-Maschinen

für die chemische u. Nahrungsmittel-Industrie

Draiswerke
G. m. b. H.
Mannheim-Waldhof

Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.



Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. ***BERLIN NW.*** *Luisenstr. 58.*

Fabrik und Apparatebauanstalt auf dem Gebiete der Chemie.

Gut assortiertes
Lager für Laboratoriumsbedarf.

Bodenkundliche Apparate. Gasanalytische Apparate. Öfen. Trockenkästen. Kalorimeter. Autoklaven. Luftpumpen jeder Art. Dampfdestillier-Apparate. Mikroskope.

Pressen. Mühlen. Vakuumapparate. Zentrifugen.

Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten. D. R. G. M.

Viele andere Neuheiten!

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 7. S. 521—628.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 14. Februar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Poni (P.), App. zur fraktionierten Dest. unter konstantem Druck 521.

Erdmann (E.), Dest. im hohen Vakuum 521.

Magnus (A.) u. Nernst, Widerstandsgefäfs zur Best. des Leitvermögens von Fll. 521.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Abel (E.), Wege u. Ziele der exakten Forschung in der physikal. Chemie 522.

Jones (H. C.) u. Bingham (E. C.), Leitfähigkeit u. Viskosität einiger Salzlsgg. in Mischungen von Aceton mit Methylalkohol, Äthylalkohol u. W. 522.

Rayleigh, Lord, Elektr. Schwingungen und die Konstitution des Atoms 523.

Bronson (H. L.), Wrkg. hoher Tempp. auf die Zerfallsgeschwindigkeit des aktiven Niederschlages des Radiums 523.

McClung (R. K.), Absorption d. α-Strahlen 523.

Rutherford (E.), Eigenschaft. d. α-Strahlen des Radiums 524.

Anorganische Chemie.

Aten (A. H. W.), System Schwefel-Chlor 524.

Hinrichs (G. D.), Stasches System u. At.-Gew. des N 525.

Metzl (S.), Sulfat des Antimons, sowie dessen Doppelsalze mit Alkalisulfaten 526.

Kurnakow (N.) und Shemtschushny (S.) Isomorphismus d. K- u. Na-Verbb. 526.

Lebeau (P.), Flüchtigkeit u. Dissociation der Alkalicarbonate 528.

Cameron (F. K.) u. Seidell (A.), Phosphate des Calciums 528.

Cameron (F. K.) u. Bell (J. M.), Phosphate des Calciums 529.

Komar (V.), B. v. $FeH(SO_4) \cdot 4H_2O$, bezw. $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ 529. — Anwendung v. $FeH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ z. Trennung d. Fe v. Zn 529.

Hönigschmid (O.), Thoriumsilicid 530.

Brown (J.), Einw. v. Cl auf $KMnO_4$ in Ggw. anorgan. Salze 530.

Thiel (A.), Flüchtigkeit d. Indiumoxyds 530.

Viola (C.), Bromsaures Silber 530.

Lang (W. B.) u. Kaufmann (W. P.), Einw. v. $AgNO_3$ auf Dinatriumorthophosphat 531.

Lebeau (P.), Kupfersilicid u. B. des in FH l. Siliciums 531.

Gutbier (A.) u. Bünz (R.), Peroxyde des Wismuts 532.
Copaux (H.), Silicomolybdate 533.
Delépine (M.), Zers. des Ammoniumsulfats durch H_2SO_4 in Ggw. von Pt 534. — Auflsg. v. Pt durch H_2SO_4 534.
Wöhler (L.) u. König (J.), Oxyde des Palladiums 534.
Mathewson (C. H.), Na-Al-, Na-Mg- und Na-Zn-Legierungen 535.
Doerinckel (F.), Legierungen d. Th mit Cu u. Al 535.
Shemtschushny (S.), Legierungen des Zinks mit Sb 536.

Organische Chemie.

Walden (P.), Messungen d. elektr. Leitfähigkeit organ. Lösungs- u. Ionisierungsmittel 536.
Chablay (E.), Hydrierung der Halogenderivv. der Fett-KW-stoffe durch die Metallammoniumverb. Darst. der Äthylen- u. Methan-KW-stoffe 540.
Maurícheau-Beaupré (P.), Verbrennung des Acetylens durch Sauerstoff 541.
Henry (L.), Die Gruppe ; C(OH) d. tertiären Alkohole 541.
Ottolenghi (D.), Ergosterin 541.
Harries (C.), Langfeld (K.), Thieme (C.), Türk (H.) u. Weiss (V.), Einw. d. Ozons auf organ. Verbb. 542.
Euler (H. u. A.), Formaldehyd u. Formiatbildung 547. — Zuckerbildung aus Formaldehyd 547. — B. v. l-Arabinoketose aus Formaldehyd 548.
Francis (F. E.), Einw. v. Stickstoffsulfid auf organ. Substanzen 548.
Sudborough (J. J.) und Roberts (D. J.), Esterifizierungskonstant. substituiert. Akrylsäuren 549.
Bowack (D. A.) u. Lapworth (A.), Hydrisinohaloide aus der Oxalsäure 549.
Roux (E.), Rückbildung u. Zus. anderer natürl. Stärkearten, als Kartoffelstärke 550.
Maquenne (L.) u. Roux (E.), Einfluß der Rk. d. Mediums auf die Aktivität der Amylase u. Zus. der saccharifiziert. Stärke 550.
Menschutkin (N.), Einfluß v. Katalysatoren auf B. von Aniliden 551.
Angeli (A.) u. Castellana (V.), Stickstoffverbb. 551.
Vignon (L.), Diazoverbb. der Diamine 552.
Farup (P.), Geschwindigkeit der elektrolyt. Reduktion von Azobenzol 552.
Stibing (L.), Aurodibenzylsulfinchlorid 553.
Dreyer (F.) u. Rotarski (Th.), Konstanten des p-Azophenetols 553.
Nierenstein (M.), Phloroglucin 553.
Davis (O. Ch. M.), Einw. v. Stickstoffsulfid auf organ. Substanzen 553.
Raikow (P. N.) u. Tischkow (P.), Verhalten von Estern organ. SS. beim Erhitzen mit Orthophosphorsäure 554.
Meyer (H.), Einw. v. Diazomethan auf Aldehydsäuren und Aldehyde 555. — Reziproke sterische Beeinflussungen 556. — Einw. von Diazomethan auf Pyridone u. Oxypyridincarbonsäuren 557.
Caspari (W. A.), Guttapercha u. Balata 560.
Bargellini (G.), Sulfoderivv. des Naphtalsäureanhydrids 562.
Soldaini (A.), Solanin etc. 563.
Gablin & Cie., Neurämin 563.
Schwarz (J.), Darst. v. 4-Dinitroindigo 563.
Aten (A. H. W.), Schmelz- u. Entmischungserscheinungen beim System Methyljodid-Pyridin 564.
Howard (B. F.) u. Perry (F.), Salze des Alkaloids Cinchonamin 564.
Halle (W. L.), Konstitution d. Morphins 565.
Léger (E.), Hordenin 565.
Camus (L.), Giftigkeit v. Hordenin 566.
Adensamer (A.) u. Hoernes (Ph.), Hydrolyse des Eiereiweißes 566.
Stookey (L. B.), Eiweißpeptone 566.
Skraup (Zd. H.), Gehalt des Kaseïns an Glykokoll und Alanin 567.
Skraup (Zd. H.) u. Zwerger (R.), Kyrine 568.
Skraup (Zd. H.) u. Heckel (F.), Gelatine 568.
Lumière u. Seyewetz, Zus. der im Dunkeln v. selbst unl. gewordenen Dichromatgelatine 568.

Physiologische Chemie.

Mastbaum (H.), Asche v. Korkholzabschabsel 569.
Lewkowitsch (J.), Surinfett 569.
Decker (F.), Farbstoff im Safran 569.
Mez (C.), Erfrieren der Pflanzen 570.
Schulze (B.), Stoffwandlungen in d. Blättern von Acer Negundo L. 570.
Kamberský (O.), Einfluß d. Nährsalzimprägnierung auf die Keimung der Samen 570.
Schneider (C.) u. Blumenfeld (S.), Animalische Fette 571.
Pauli (W.), Elektr. Ladung v. Eiweiß 572.
Hugounenq (L.), Eidotter 572.
Mayr (E.), Einfluß v. Neutralsalzen auf Färbbarkeit u. Fixierung d. nervösen Gewebes 572.
Reichel (H.) u. Spiro (K.), Fermentwrkg. und -verlust 572. — Labungsvorgang 573.
Delezenne (C.), Mouton (H.) u. Pozerski (E.), Anomal. Verhalten einig. durch Papain hervorgerufenen Proteolysen 573.
Kellner (O.) u. Köhler (A.), Bedeutung des Asparagins u. der Milchsäure für die Ernährung des Pflanzenfressers 574.
Lamy (H.) u. Mayer (A.), Harnmenge 574.
Iwanow (K.), Zuckerbildung in der isoliert. Leber 574.
Battelli (F.) u. Stern (L.), Durch tier. Gewebe bei Ggw. v. Eisensalzen hervorgerufene Oxydationen 575.
Slowzow (B.), Resorption des Lecithins aus dem Darmkanal 575.
Almagia (M.), Zers. d. Harnsäure durch die Organe des Säugetiers 575.
Pfeiffer (W.), Zers. der Harnsäure durch menschliches Nierengewebe 576.
Almagia (M.), Absorptionsvermög. d. Knorpelsubstanz für Harnsäure 576.
Jodlbauer (A.), Dunkelwrkg. fluoreszierender Stoffe 576.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 7. 14. Februar.

FEB 28 1906

Apparate.

P. Poni, *Apparat zur fraktionierten Destillation unter konstantem Druck.* Der App. ermöglicht Dest. unter konstantem Druck (760 mm) bei irgend einem äufseren Druck. Dies wird erzielt durch eine einerseits mit der dreifach tubulierten Vorlage, andererseits mit einem Manometer verbundene, 10—12 l fassende Flasche, in die man durch eine 3. Bohrung Luft preſst, oder aus der man Luft saugt, bis das Manometer die Differenz zwischen dem äufseren Atmosphärendruck u. 760 mm anzeigt. (Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy **3**. 219—21. Sept. 1905. Jassy. Univ.) BLOCH.

Ernst Erdmann, *Bemerkungen zur Destillation im hohen Vakuum.* Entgegen der Meinung von WOHL u. LOSANITSCH (S. 425) ist die von DEWAR nachgewiesene Okklusionsfähigkeit geglühter Holzkohle für Gase schon von VALENTINER u. SCHMIDT (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 816; Ann. der Physik [4] **18**. 187; C. **1905**. II. 952. 1622) für die Vakuumdest. benutzt worden u. schon längere Zeit und regelmäfsig im Laboratorium des Vf. zur Dest. hochsiedender Substanzen im hohen Vakuum in Gebrauch. Vf. schaltet in das System des von ihm (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3456; C. **1903**. II. 1229) beschriebenen Destillierapp. ein kleines, mit geglühter Kohle aus Kokosnufsschale gefülltes Glasrohr, das unmittelbar vor Beginn der Dest. mit fl. Luft gekühlt wird, nachdem die CO_2 bereits kondensiert worden ist. In Verb. mit der Kohlensäuremethode des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3456; Z. f. angew. Ch. **17**. 620; C. **1903**. II. 1230; **1904**. I. 1470) erreicht er so Vakua von $^1/_{8000}$—$^1/_{20\,000}$ mm, soweit der Gasdruck allein in Frage kommt. Im hohen Vakuum sieden die Substanzen nicht nur niedrig, sondern auch meist ruhig. — Unvollständige Dichtung und ungenaue Messung (vgl. WOHL und LOSANITSCH) hält Vf. für Nachteile, eine absolute Dichtung herzustellen, macht keine Schwierigkeiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 192—94. 27/1. [5/1.] Halle. Univ.-Lab. f. angewandte Chemie.) BLOCH.

A. Magnus, *Ein neues Widerstandsgefäfs zur Bestimmung des Leitvermögens von Flüssigkeiten.* Vf. beschreibt ein von **Nernst** konstruiertes Widerstandsgefäfs, das leicht auseinanderzunehmen und ohne Änderung der Widerstandskapazität wieder zusammenzusetzen ist, dessen Widerstandskapazität von der Höhe der Füllung sehr wenig abhängt; seine Kapazität ist in einem ziemlich weiten Bereich leicht zu wechseln; der App. ist bei geringem Pt-Verbrauch sehr haltbar; sein Preis beträgt ca. 30 Mark inklusive Thermometer (KEISER und SCHMIDT). Der App. besteht aus einem Glasgefäfs mit Ebonitdeckel von der von ARRHENIUS angegebenen Form. Der Deckel hat zwei enge Öffnungen für Thermometer und Rührer und zwei weitere, in die Ebonitpfropfen hineinpassen. In jeden Ebonitpfropfen ist ein Glasrohr von der gleichen Weite eingekittet, das oben durch einen zweiten eingepafsten Ebonitstöpsel, der die Elektrode trägt, verschlossen ist. Die Röhren sind am unteren Ende verschieden weit; durch Einsetzen verschiedener Röhren läfst sich ohne Veränderung der Elektroden die Kapazität leicht verändern; z. B. bei einem

App. mit vier Röhren im Verhältnis 1 : 10 : 20. Die Elektroden sind horizontale Pt-Scheiben, die den Querschnitt der Röhren, ca. 1 qcm, fast ausfüllen. Sie sind an kurze Pt-Drähte geschweifst, die durch Glasröhren hindurchgeschmolzen sind. Ein angelöteter Cu-Draht bewerkstelligt die Stromzuführung ohne Hg-Kontakt. Bei einer Füllung von ca. 100 ccm ist die Widerstandskapazität von der Flüssigkeitshöhe so gut wie unabhängig. Bei der grofsen Flüssigkeitsmenge kann man die *KK.* von organischen SS. leicht in der Weise bestimmen, dafs man nicht pipettiert, sondern steigende Mengen der S. einwägt. (Ber. Dtsch. phys. Ges. **4**. 1—8. 15/1. 1906. [15/12.* 1905.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Emil Abel, *Wege und Ziele der exakten Forschung in der physikalischen Chemie.* Wegen des aufserordentlichen Formenreichtums der organischen Chemie konnte die Entw. der Chemie zur exakten Wissenschaft nicht von der organischen Chemie ausgehen. Sie ist das typische Feld instabiler Gebilde. Die anorganische Chemie ist das aussichtsreiche Arbeitsfeld der exakten Forschung. Die beiden Forschungswege, der thermodynamische, strenge, der aber oft zu formalen Resultaten führt, und der mehr spekulative, molekulartheoretische ergänzen einander. Die auf beiden Wegen erschlossenen Gebiete werden kurz skizziert; neue Anschauungen werden nicht entwickelt, aber die Haupttatsachen klar dargestellt und miteinander in Beziehung gesetzt. (Österr. Chem. Ztg. [2] **8**. 517—20. 15/11. [15/2.*] 1905. Wien. K. k. Techn. Hochsch. Habilitationsvortrag.) W. A. ROTH-Berlin.

Harry C. Jones und **Eugene C. Bingham**, *Leitfähigkeit und Viskosität einiger Salzlösungen in Mischungen von Aceton mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser.* Die Vff. geben zunächst eine historische Übersicht über Arbeiten früherer Autoren betr. den *Zusammenhang zwischen Leitvermögen und innerer Reibung.* Zu ihren eigenen Verss. benutzen sie ein Leitfähigkeitsgefäfs nach ARRHENIUS u. bestimmen die innere Reibung nach der von OSTWALD empfohlenen Methode. Alle Messungen wurden bei 0 und 25° ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt. Das Eigenleitvermögen des W. betrug bei 0° $1 \cdot 10^{-6}$, das des *Methylalkohols* $2 \cdot 10^{-6}$ bei 25°, das des A. $2 \cdot 10^{-6}$ bei 25°, das des *Acetons* $0{,}6 \cdot 10^{-6}$. Das Leitvermögen von $LiNO_3$, KJ u. $Ca(NO_3)_2$ hat in Mischungen von Aceton u. W. ein Minimum bei gewissem Prozentgehalt derselben; hiermit eng verknüpft ist ein Maximum der inneren Reibung von diesen Mischungen, doch zeigen die Leitfähigkeitskurven der einzelnen Salze bedeutende Differenzen. In Mischungen von Aceton mit den Alkoholen verändert sich die Viskosität geradlinig nach der Mischungsregel; daher ist anzunehmen, dafs diese Fll. miteinander keine Molekularkomplexe bilden, und sich ihr eigener Assoziationszustand nicht ändert. Auch das Leitvermögen von KJ in diesen Lagg. ändert sich nach der Mischungsregel, und zwar bei allen Verdünnungen. $LiNO_3$ und $Ca(NO_3)_2$ geben dagegen ein deutliches Maximum der Leitfähigkeit. Zur Erklärung dieser Unstimmigkeit mit dem Verhalten der inneren Reibung können zwei Umstände herangezogen werden, erstens eine mögliche Vermehrung des Dissociationsvermögens, oder eine Veränderung des Durchmessers der Ionen. Die erste Möglichkeit ist auszuschliefsen, denn 1. müfste nach DUTOIT und ASTON eine Zunahme des Dissociationsvermögens einer Zunahme der Association parallel gehen; 2. haben JONES u. CARROLL gezeigt, dafs das Dissociationsvermögen von Mischungen von W. und A. nicht steigt; 3. verschiebt sich das Maximum der Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung zu Gunsten der an Aceton reicheren Mischungen; 4. zeigt KJ dieses Maximum nicht, und 5. beweist

das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung, daſs die dissociierende Kraft der Mischungen sich nicht wesentlich von der der reinen Lösungsmittel unterscheiden kann. Daher bleibt nur die zweite Möglichkeit bestehen. Das Gesetz von DUTOIT und FRIEDERICH und JONES u. CARROLL (Amer. Chem. J. **32**. 521; C. **1905**. I. 578), daſs das Leitvermögen proportional der Dissociation und umgekehrt proportional der Viskosität ist, gilt daher nur, wenn Änderungen des Ionendurchmessers nicht auftreten. Die Neigung, ein Maximum der Leitfähigkeit zu bilden, nimmt in der Reihenfolge $KJ \longrightarrow Ca(NO_3)_2 \longrightarrow LiNO_3$ zu; in derselben Reihenfolge nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen ab. Alle Messungen werden in ausführlichen Tabellen und Kurven wiedergegeben. (Amer. Chem. J. **34**. 481—554. Dez. [Mai.] 1905. JOHN HOPKINS Univ. Chem. Lab.) SACKUR.

Lord Rayleigh, *Über elektrische Schwingungen und die Konstitution des Atoms.* LORD KELVIN und J. J. THOMSON haben die Theorie entwickelt, daſs das Atom aus Elektronen aufgebaut ist. Vf. erweitert diese im Anschluſs an die Erfahrung dahin, daſs die Anzahl der das Atom bildenden Elektronen sehr groſs ist, und die Gesamtheit der Elektronen eine Art Fl. ist. Positive u. negative Elektronen sind in gleicher Anzahl vorhanden, doch nur die letzteren sind frei beweglich. Dann werden auf mathematischem Wege die Schwingungsgleichungen eines solchen Systems abgeleitet. Dieselben stimmen jedoch nicht vollständig mit den für das Spektrum gültigen Gleichungen nach RYDBERG und KAYSER und RUNGE überein. Vielleicht sind aber die Spektrallinien nur die Differenzschwingungen, die von viel rascher schwingenden ihren Ausgang nehmen. Beschreiben die einzelnen Elektronen Kreise mit groſser Geschwindigkeit, so kann das System von zahllosen Elektronen nicht völlig stabil sein, sondern muſs auch ohne äuſsere Störung Strahlen aussenden. Trotzdem ist das Atom so exakt spektroskopisch definiert, als ob es völlig stabil wäre. Daher ist es nicht anzunehmen, daſs die Spektralwellen als Störungswellen aufzufassen sind, sondern daſs sie vielmehr einen wesentlichen Teil der Konstitution des Atoms darstellen. (Philos. Mag. [6] **11**. 117—23. Januar. 1906. [3/11. 1905.] Terling Place. Witham.) SACKUR.

Howard L. Bronson, *Die Wirkung hoher Temperaturen auf die Zerfallsgeschwindigkeit des aktiven Niederschlages des Radiums.* (Philos. Mag. [6] **11**. 143 bis 153. Jan. 1906 [25/9. 1905.]. — C. **1905**. I. 793; II. 537.) SACKUR.

R. K. Mc Clung, *Absorption der α-Strahlen.* BRAGG und KLEEMANN haben festgestellt (Philos. Mag. [6] **8**. 719. 726; C. **1905**. I. 141), daſs die Energie der α-Strahlen durch die Ionisation der Luft verbraucht wird, und ihre Wirksamkeit daher in einem ganz bestimmten Abstande von der Strahlenquelle aufhört. Die genannten Autoren haben mit Ra gearbeitet, das ja auch β- und γ-Strahlen aussendet. Vf. verwendet zu seinen Verss. als Strahlungsquelle einen Draht, der durch Ra-Emanation aktiv gemacht wird, und auf dem sich daher Ra A, B u. C abgesetzt hat. Da A sehr rasch zerfällt, B keine Strahlen aussendet, so kommen nur die α-Strahlen von C in Betracht. Auſserdem hat dieses Verf. den Vorteil, daſs der aktive Stoff nur eine unendlich dünne Schicht bildet. Die Ionisationszelle bestand aus einer mit dem Elektrometer verbundenen Zinkplatte und einem mit der Akkumulatorenbatterie verbundenen Drahtnetz in einer Entfernung von 0,5 cm von dieser. Die Strahlenquelle befand sich auſserhalb der Zelle auf dem Drahtnetz, durch dessen Maschen die Strahlen hindurchgingen. Trägt man die Ionisation als Abscisse, die Entfernung der Strahlenquelle als Ordinate auf, so erhält man in Luft mit wachsendem Abstand zunächst ein Maximum bei 5,8 cm und darauf einen starken Abfall, bis die Ionisation bei 6,8 cm völlig verschwunden

ist. BRAGG und KLEEMANN hatten diese Entfernung übereinstimmend zu 6,7 cm angegeben. Das Maximum ist, ebenfalls in Übereinstimmung mit BRAGG, dadurch zu erklären, daſs das α-Teilchen in einem gewissen Gebiet um so stärker ionisiert, je weiter es von dem Ausgangspunkte entfernt ist. Schaltet man zwischen die Strahlenquelle und das Drahtnetz 1—8 Schichten Aluminiumfolie von je 0,00031 cm Dicke, so behält die Ionisationskurve dieselbe Form, doch ist sowohl das Maximum, wie das vollständige Aufhören der Ionisation bei um so geringerem Abstande erreicht, je mehr Al-Blätter zwischen gelegt sind. Für beide Effekte ist die Absorptionsfähigkeit einer Al-Schicht gleich der von 0,51 cm Luft. RUTHERFORD hatte (Philos. Mag. [6] **10**. 163; C. **1905**. II. 447) bei Benutzung photographischer Platten und phosphoreszierender Schirme gefunden, daſs die Absorption einer solchen Al-Schicht = der von 0,54 cm Luft ist. Diese Übereinstimmung ist ein starker Beweis für die RUTHERFORDsche Annahme, daſs die Wrkg. der α-Strahlen auf die photographische Platte, den Phosphoreszenzschirm und die Leitfähigkeit der Luft ein und dieselbe Ursache haben, und die Ionisierung der primäre Vorgang ist. (Philos. Mag. [6] **11**. 131—42. Jan. 1906. [21/7. 1905.] Montreal. MACDONALD Phys. Build. Mc GILL Univ.) SACKUR.

E. Rutherford, *Einige Eigenschaften der α-Strahlen des Radiums.* (Forts. von Philos. Mag. [6] **10**. 163; C. **1905**. II. 447, s. auch vorst. Ref.) Vf. hatte in Übereinstimmung mit BRAGG u. KLEEMANN angenommen, daſs die α-Strahlen von Ra, welches sich im Zerfallsgleichgewichtszustand befindet, aus 4 Strahlensorten zusammengesetzt sind, die sich nur durch ihre Geschwindigkeit, nicht aber durch M. u. Ladung unterscheiden. Die von einem einheitlichen Stoff ausgehenden α-Strahlen sind homogen. Im Gegensatze hierzu glaubt BECQUEREL (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 485; C. **1905**. II. 1157), daſs die α-Strahlen des Ra homogen sind, und daſs ihre Geschwindigkeit beim Durchgang durch Materie nicht verändert wird. Doch sind die Verss. von BECQUEREL, die eine dicke Schicht von Ra als Strahlungsquelle benutzen, ein direkter Beweis für die Theorie BRAGGs und des Vfs. BECQUEREL hatte zur Erklärung seiner Photographien die Annahme machen müssen, daſs die α-Teilchen beim Durchgang durch Luft ihre M. vergröſsern. Diese Hypothese ad hoc wird unnötig. Die Einzelheiten der Beweisführung, sowie einige neue Verss. des Vfs., die ebenfalls die früheren Anschauungen bestätigen, müssen im Original nachgelesen werden, da sie dort an der Hand photographischer Aufnahmen erläutert werden. (Philos. Mag. [6] **11**. 166—76. Jan. 1906. [15/11. 1905.] Montreal. MACDONALD Phys. Build. Mc GILL Univ.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

A. H. W. Aten, *Untersuchungen über das System Schwefel-Chlor.* Die frühere Literatur zu dem Thema wird zusammengestellt und übersichtlich geordnet. — Der von dem Vf. zur Darst. der Schwefelchloride benutzte Schwefel (monoklin, mehrfach umkristallisiert) schm. bei 118,8°. S_2Cl_2 dissociiert teilweise beim Kp.; vielleicht existieren noch mehr Verbb. Deren Einfluſs auf die Dampfdruckkurve wird theoretisch behandelt. Aus der Form der Dampfdruck- und Siedepunktskurve muſs sich die Frage nach der Existenz von weiteren Verbb. beantworten lassen. Die Dampfdrucke zwischen —20 und +75° werden manometrisch bestimmt, wobei sich zwischen Fl. und Hg-Manometer ein Luftkissen befindet. Bei ca. 30 At.-% S zeigen die Temperatur-Dampfdruckkurven einen Inflektionspunkt. Die Zus. von Dampf und zugehöriger Fl. wird bestimmt. Bei Fll. von 0—25 At.-% S besteht der Dampf aus fast reinem Cl_2, der S-Gehalt des Dampfes nimmt bei steigendem

S-Gehalt der Fl. stark zu und zeigt bei ca. 27 At.-% S eine deutliche Ausbuchtung, was auf die Existenz einer dissociierten Verb. SCl_2 hinweist; daneben könnten in geringer Menge noch andere Verbb., z. B. SCl_4, existieren. Die Siedepunktakurven für SCl_2-haltige Fll. von Cl_2 bis Schwefel werden bestimmt, ebenso die davon verschiedenen Kpp. für Gemische aus reinem S_2Cl_2 und Cl_2 sofort nach ihrer Herst., ehe die gelbe Farbe in die rote übergegangen ist. Die Beobachtungen des Vfs. stimmen untereinander und mit denen früherer Forscher nicht sehr gut überein. Der Zwischenraum, den die Siedepunktskurven bei der Zus. SCl aufweisen, und der stetige Übergang der Kurven für SCl + S und SCl + Cl zeigen, daſs die Verb. S_2Cl_2 bei ihrem Kp. teilweise, aber nicht sehr weitgehend dissociiert ist. Daſs eine stärker dissociierte Verb. SCl_2 existiert, geht auch aus diesen Kurven hervor. Auch Andeutungen für die Existenz von SCl_4 sind vorhanden. Man muſs im Dampfraum ebenfalls die Existenz von SCl_2-Molekülen annehmen, da sich der Dampf sofort zu einer roten Fl. kondensiert, während die gelben Flüssigkeitsgemische von S_2Cl_2 und Cl_2 erst nach einiger Zeit rot werden.

Vf. versucht, die Vereinigung von Cl_2 und S_2Cl_2 dilatometrisch zu verfolgen. Bei 0° geht die Kontraktion zwar durch ein Maximum, wenn ein Molekül Cl_2 auf ein Molekül S_2Cl_2 vorhanden ist; da aber die Kontraktion keine lineare Funktion der Zus. ist und auch ohne Verb. Kontraktion eintritt, ist die Beweiskraft der Erscheinung gering. Vf. ist geneigt, aus seiner Beobachtung auf die Anwesenheit einer, wenn auch geringen Menge SCl_4 in der Fl. zu schlieſsen.

Die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur ist gering. Die Menge der Verb. muſs, dem Vorzeichen der Wärmetönung entsprechend, bei höherer Temperatur abnehmen.

Die Geschwindigkeit der Vereinigung steigt mit der Zeit; es scheint, daſs SCl_4 eine beschleunigende, katalytische Wrkg. ausübt. Perchloride besitzen oft eine chlorierende Wrkg. JCl_3 und S_2Cl_4 beschleunigen die Rk., PCl_5 verlangsamt sie.

Schlieſslich wird das Gleichgewicht zwischen festen Phasen und Fl. untersucht. Der F. von rhombischem und monoklinem Schwefel wird durch geringe Mengen von S_2Cl_2 in einer der Theorie quantitativ entsprechenden Weise herabgedrückt. Bei gröſserem S_2Cl_2-Zusatz treten Abweichungen auf. Die von Aronstein und Meihuizen gemachten Beobachtungen (Nichtauskristallisieren von rhombischem Schwefel beim Erhitzen der Lsg. auf 170° und schnellem Abkühlen) bedeuten vielleicht keine Transformation in eine andere Modifikation, sondern vielmehr die B. einer Verb. von Lösungsmittel mit Gelösten.

Da sich das Gleichgewicht zwischen S_2Cl_2 und Cl_2 nicht momentan herstellt, können die Schmelzerscheinungen nicht denen eines binären Systems entsprechen (cf. Roozeboom und Aten, Z. f. physik. Ch. **53**. 449; C. **1905**. II. 1653). In der Tat entsprechen sie hauptsächlich dem ternären System S_2Cl_2, SCl_4, Cl_2. Das reine SCl_4 schmilzt höher als —30°. Bezüglich der detaillierten Diskussion der Beobachtungen muſs auf das Original verwiesen werden. (Z. f. physik. Ch. **54**. 55 bis 97. 22/12. [Juli] 1905. Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) W. A. Roth-Berlin.

G. D. Hinrichs, *Über den Zusammenbruch des Stasschen Systems und das wahrscheinliche Atomgewicht des Stickstoffs.* Im Anschluſs an eine frühere Veröffentlichung (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1590; C. **1905**. II. 202) bespricht Vf. in der vorliegenden Abhandlung den von Ph. A. Guye (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1; C. **1905**. II. 742) für das „wahrscheinliche" Atomgewicht des N ermittelten Wert 14,01. Nach seiner Ansicht darf dieser Wert, wie ihn Guye aus einer Reihe von 5 Bestst. abgeleitet hat, nicht als „aus den Tatsachen, den Wägungen und richtiger Berechnungsweise bestimmt", aufgefaſst werden.

Über das Stassche System hat Vf. schon mehrfach geschrieben. Sein Zu-

sammenbruch ist nach seiner Auffassung augenscheinlich. Den Hauptschlufssatz von STAS: „L'hypothèse de l'existence d'une matière première, unique, ne pourra prendre rang dans la science, parce qu'elle ne pourra être considérée comme une vérité possible", müsse man endgültig streichen. (Mon. scient. [4] **20**. I. 16. Jan.) HÖNIGSBERGER.

Siegmund Metzl, *Über das Sulfat des Antimons, sowie dessen Doppelsalze mit Alkalisulfaten.* Vf. beschäftigte sich mit den Verff. zur Darst. von Antimonoxyd und fand hierbei, dafs über die Gewinnung, Konstitution, Eigenschaften des Sulfats keine ausreichenden Kenntnisse vorhanden waren. ROSE hatte das neutrale Sulfat durch Kochen von Sb-Metall mit H_2SO_4, SCHULTZ-SELLAC durch Abdampfen des Oxyds mit H_2SO_4 erhalten. Vf. kühlte die h. Lsg. von Oxyd in kons. H_2SO_4 ab, wobei sich lange Nadeln ausschieden, welche durch Absaugen auf Ton unter Befeuchten mit Xylol von der überschüssigen H_2SO_4 befreit wurden u. sich als reines Sulfat erwiesen. Das Verf. von ROSE konnte mit Erfolg nicht wiederholt werden. Trisulfit löste sich in kons. H_2SO_4 nicht völlig u. die in der K. sich abscheidende Kristalle hielten S beigemengt. Es zeigte sich aber, dafs die Löslichkeit von Sb_2O_3 in H_2SO_4 bei Ggw. von K_2SO_4 durch die Ggw. neutraler Sulfate erheblich gesteigert werden kann; aus den Lsgg. gewann Vf. die Salze $Na_2SO_4 \cdot Sb_2(SO_4)_3$, $K_2SO_4 \cdot Sb_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Sb_2(SO_4)_3$. Andere Salze liefsen sich nicht isolieren, wenn auch das Verhältnis $Sb_2O_3 : Na_2SO_4$ verkleinert wurde. Das neutrale Sulfat kristallisiert wasserfrei in seidenglänzenden Nadeln, welche hygroskopisch sind u. 2,5 Mol. H_2O auf 1 Mol. Salz binden (CAVAZZI fand 3 Mol.). Bei Behandlung des neutralen Salzes mit k. W. gehen $^2/_3$ H_2SO_4 in Lsg. und Antimonylsulfat, $(SbO)_2SO_4$, scheidet sich als Nd. ab nach der Gleichung: $Sb_2(SO_4)_3 + 2H_2O = (SbO)_2SO_4 + 2H_2SO_4$. Kocht man $^1/_2$ Stunde mit ca. der 40-fachen Menge W., so scheidet sich ein reichlicher Nd. von $7Sb_2O_3 \cdot 1SO_3$ ab, während im Filtrat Sb nicht mehr nachweisbar ist. Bei der Behandlung des neutralen Salzes mit A. verläuft die Zers. nach der Gleichung: $Sb_2(SO_4)_3 + H_2O = H_2SO_4 + Sb(SbO)(SO_4)_2$. Beim Erhitzen gibt das neutrale Sulfat sein SO_3 völlig ab, zurück bleibt ein Gemenge aus Tetroxyds und Trioxyd. Das Na-Doppelsalz zerfällt mit W. nach der Gleichung:

$$Sb_2Na_2(SO_4)_4 + 2H_2O = (SbO)_2SO_4 \text{ (Rückstand)} + 2H_2SO_4 + Na_2SO_4 \text{ (Filtrat)}.$$

In allen Fällen ist der Rückstand bei Ggw. von Weinsäure in W. l. D_4. für neutrales Sulfat ist 3,6246, K-Doppelsalz 3,3396, Na-Doppelsalz 3,2298, NH_4-Doppelsalz 3,0948.

In Ggw. der berechneten Menge K_2SO_4 gelingt es auch, Sb_2S_3 durch Erhitzen bis 250° mit H_2SO_4 vollständig zu lösen, wobei sich SO_2 entwickelt, und S als Anflug im Hals des Glaskolbens abgeschieden wird. Sb-Metall wird unter denselben Verhältnissen unter Entw. von SO_2 glatt gel. Das Verhalten und die B. der Alkalidoppelsalze aus Sb_2S_3 ermöglicht, direkt hieraus reines Sb_2O_3 zu gewinnen. Vgl. Patentschrift 161776, Kl. 12i; C. **1905**. II. 660. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 140 bis 155. 2/1. 1906. [15/11. 1905.] Prag. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

N. Kurnakow und **S. Shemtschushny**, *Über den Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen.* Beim Umkristallisieren der Gemische von K-Salzen mit analogen Na-Salzen scheiden sich die Kristalle derselben getrennt aus, ohne Mischkristalle zu bilden (KRICKMEYER, Z. f. physik. Ch. **21**. 53; C. **96**. II. 993). Hieraus wird allgemein geschlossen, das K-Salze mit entsprechenden Na-Salzen nicht isomorph sein können. Dem widersprechen aber andererseits: 1. die kolorimetrischen Messungen von OSTWALD (J. f. pr. Chem. [2] **25**. 8) u. BEKETOW (Z. f. anorg. Ch. **40**. 855; C. **1904**. II. 685), welche ergaben, dafs frisch geschmolzene Gemische des KCl mit NaCl bedeutend kleinere Lösungswärmen (— 5000 kal.),

als rein mechanische Gemenge dieser Salze (—5700 kal.) aufweisen; 2. die pyrometrischen Unterss. von LE CHATELIER (C. r. d. Acad. des sciences **118**. 350; C. **94**. I. 597), nach welchen den Gemischen von K_2SO_4 mit Na_2SO_4 und ebenso denjenigen von K_2CO_3 mit Na_2CO_3 kontinuierliche Erstarrungskurven zukommen. Zur Aufklärung dieser scheinbaren Widersprüche hatten Vff. mittels des selbstregistrierenden Pyrometers von KURNAKOW (Z. f. anorg. Ch. **42**. 184; C. **1904**. II. 1017) die vollständigen Erstarrungskurven folgender Salzpaare: NaCl + KCl, NaBr + KBr, NaJ + KJ und NaF + KF bestimmt.

Gemische von NaCl mit KCl wurden in dieser Richtung bereits von LE CHATELIER u. RUFF u. PLATO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2357; C. **1903**. II. 413) untersucht, die gefunden hatten, dafs die Erstarrungskurve derselben aus zwei sich schneidenden Zweigen besteht. Dem entgegen beobachteten Vff., dafs bei nicht zu grofser Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelzen obiger Gemenge (ca. 0,3° pro Sekunde) eine vollkommen kontinuierliche Erstarrungskurve resultiert, wie aus folgenden Zahlendaten zu ersehen ist:

Mol.-% KCl	0,00	5,29	13,56	20,00	25,00	33,00	41,70
Erstarr.-Temp.	819°	804°	775°	740°	720°	694°	670°
Umwandl.-Temp.	—	—	—	386°	395°	406°	405°

Mol.-% KCl	50,00	54,68	63,54	70,70	86,25	100
Erstarr.-Temp.	664°	665°	679°	700°	748°	790°
Umwandl.-Temp.	395°	386°	367°	330°	—	—

Sämtliche Abkühlungskurven wiesen in der Nähe der Erstarrungspunkte keine zweiten Haltepunkte auf, die einem Eutektikum entsprechen könnten. Dagegen traten solche Haltepunkte in dem Temperaturintervall von 320—406°, was auf eine Umwandlung in der festen M. hindeutet. Demnach bilden NaCl u. KCl bei hohen Temperaturen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, die bei langsamem Abkühlen bei ca. 400° vollständig in ihre Komponenten zerfallen. Kühlt man die betreffenden Schmelzen rasch ab, so kann dieser Zerfall teilweise vermieden werden und man erhält unterkühlte, feste Lagg. Ihre Lösungswärme in Wasser beträgt —3600 kal., woraus sich die Bildungswärme der Mischkristalle NaCl + KCl wenigstens zu —2093 kal. ergibt.

Gemische des NaBr mit KBr und des NaJ mit KJ geben ebenfalls kontinuierliche Erstarrungskurven, wie dies folgende Daten zeigen:

Erstarrungstemperatur der Gemische von NaBr mit KBr:

Mol.-% NaBr	0,00	12,84	22,77	32,05	41,44	50,00	56,73	64,47	74,67	88,72	100,0
Erstarr.-Temp.	757°	721°	695°	672°	651°	644°	649°	661°	686°	734°	768°

Erstarrungstemperatur der Gemische von NaJ mit KJ:

Mol.-% NaJ	0,00	12,16	24,94	35,64	45,37	50,00	55,86	65,90	77,30	89,86	100,0
Erstarr.-Temp.	693°	669°	639°	614°	598°	591°	586°	589°	607°	637°	660°

Beim langsamen Abkühlen der Schmelzen obiger Salzpaare werden keine Umwandlungserscheinungen beobachtet, aber ihre Lösungswärme in W. ändert sich, je nach dem Behandeln derselben, und betrug für äquimolekulare Gemenge:

	Von NaBr·KBr	NaJ·KJ
Schmelze schnell gekühlt	—3823 kal.	—2634 kal.
Mechanische Gemenge	—5248 kal.	—3890 kal.

Demnach sind auch diese Salze bei hohen Temperaturen vollkommen miteinander mischbar, und ihre Mischkristalle zerfallen bei niederen Temperaturen allmählich in die entsprechenden Komponenten.

Die Erstarrungstemperaturen der Gemische von NaF mit KF betrugen:

Mol.-% KF	0,00	5,84	11,32	22,44	33,16	42,66
Erstarr.-Temp.	997°	967°	948°	899°	847°	798°
Eutekt-Temp.	—	700°	699°	699°	699°	699°

Mol.-% KF	53,10	60,00	80,0	85,0	89,67	100,0
Erstarr.-Temp.	743°	699°	771°	788°	812°	837°
Eutekt-Temp.	699°	699°	697°	699°	—	—

Diese letzten Salze bilden also eine diskontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Bei der eutektischen Temperatur von 699° löst nämlich festes KF ca. 12 Mol.-% NaF und festes NaF weniger als 3 Mol.-% KF. Demnach scheint es eine ganz allgemeine Eigenschaft der Na u. K-Verbb. zu sein, daſs sie beim Auskristallisieren aus ihren Schmelzen isomorphe Gemische bilden. (Iswiestja d. Petersburger polytechn. Inst. 1905. 4. 227—44. 13/1. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

Paul Lebeau, *Über die Flüchtigkeit und Dissociation der Alkalicarbonate.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 5—8. 5/1. — C. **1905**. II. 1657.) DÜSTERBEHN.

F. K. Cameron u. **A. Seidell**, *Die Phosphate des Calciums. I.* In Berührung mit W. werden die *Calciumphosphate* durch Hydrolyse teilweise zers. Bei gewöhnlicher Temperatur geht diese Hydrolyse auſserordentlich langsam vor sich, so daſs wahrscheinlich bei sehr wenigen der bisher beschriebenen Vers. Gleichgewichtsbedingungen erreicht worden sind. Die vorliegende Unters. verfolgte den Zweck, die Zus. der Lsgg. und Bodenkörper zu ermitteln, die in dem System W. (H_2O), Kalk (CaO) und Phosphorsäure (P_2O_5) unter den Bedingungen des schlieſslichen Gleichgewichts bei bestimmter Temperatur (25°) und möglichst verschiedenen Konzentrationen entstehen. Die Konzentration der Lsgg. an P_2O_5 stieg bis zu einem Maximum von ca. 540 g pro Liter Lsg., die Konzentration von CaO variierte entsprechend der Konzentration an P_2O_5 und stieg bis zu einem Maximum von 77 g pro Liter. Da Gleichgewichte nur sehr langsam zu erreichen sind, wurden mehrere Reihen von Gemischen nach verschiedenen Methoden hergestellt. Bei der einen Reihe wurden Phosphorsäurelsgg., die bis zu 200 g P_2O_5 im Liter enthielten, mit KAHLBAUMschem Tricalciumphosphat versetzt, bis ein Rückstand blieb, der sich auch bei langem Stehen nicht löste. Eine zweite Reihe wurde analog aus Dicalciumphosphat hergestellt, während bei der dritten Reihe überschüssige Phosphorsäure enthaltendes Monocalciumphosphat in W. gelöst wurde, bis ein fester Rückstand blieb. Die Resultate zeigen, daſs die Bodenkörper, je nach der Konzentration an P_2O_5, entweder Monocalciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$, oder Dicalciumphosphat, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, sind. Durch Interpolation wurde ermittelt, daſs beide Salze in einer Lsg. als feste Phasen beständig sind, die ca. 77 g CaO und 317 g P_2O_5 pro Liter enthält. D^{25}_{25}. dieser Lsg. beträgt ca. 1,29.

Die Resultate der vorliegenden Unters. sind für landwirtschaftliche Unterss. von besonderer Bedeutung. Es wird allgemein angenommen, daſs Monocalciumphosphat in den Superphosphaten oder „sauren“ Phosphaten enthalten ist, während Dicalciumphosphat das Salz der „zurückgegangenen“ Phosphate ist. Es liegt auf der Hand, daſs die Konzentration der Bodenfeuchtigkeit an P_2O_5 nie so groſs sein kann, wie es für die ständige Existenz von Monocalciumphosphat erforderlich ist, u. daſs Monocalciumphosphat, dem Boden zugesetzt, schnell u. vollkommen „zurückgehen“ muſs. Der verschiedene Wert der beiden Phosphate als Düngemittel kann deshalb augenscheinlich nicht, wie es häufig geschieht, auf den groſsen Unterschied in der Löslichkeit und die dadurch bedingte gröſsere „Verwertbarkeit“ zurückgeführt

werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1503—12. Dez. 1905. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agr., Bureau of Soils.) ALEXANDER.

F. K. Cameron u. J. M. Bell, *Die Phosphate des Calciums. II.* Die Unterss. von CAMERON und SEIDELL über die Gleichgewichtsbedingungen in dem System Kalk—Phosphorsäure—Wasser (vgl. das vorsteh. Ref.) beziehen sich auf Lsgg., die sowohl in bezug auf CaO, wie in bezug auf P_2O_5 verhältnismäfsig sehr konz. sind. Es hat sich ergeben, dafs für Konzentrationen von P_2O_5 über 317 g pro Liter die beständige feste Phase bei 25° Monocalciumphosphat ist, bei niedrigeren Konzn. dagegen, bis herab zu 20 g pro Liter, ist Dicalciumphosphat beständig. Durch die vorliegenden Unterss. sollten die Gleichgewichtsbedingungen für noch niedrigere Konzentrationen an CaO und P_2O_5 ermittelt und festgestellt werden, ob es Lsgg. gibt, die mit Tricalciumphosphat im Gleichgewicht sein können. Es wurden wiederum verschiedene Reihen von Lsgg. dargestellt, und zwar durch Zusatz von Kalkwasser oder Dicalciumphosphat zu Phosphorsäurelsgg. Wird Kalkwasser mit Phosphorsäure gerade neutralisiert, so ist die feste Phase, nachdem Gleichgewichtsbedingungen erreicht sind, Tricalciumphosphat oder eine feste Lsg. von fast derselben Zusammensetzung. Die analytischen Methoden sind nicht genau genug, um bestimmen zu können, ob es einen Lösungsbereich gibt, bei dem Tricalciumphosphat im Gleichgewicht mit der Lsg. sein kann. Wenn dies der Fall ist, so ist dieser Bereich jedenfalls aufserordentlich klein. Bei Lsgg., deren Konzentration an P_2O_5 zwischen 1,516 und 0,015 g pro Liter liegt, sind die festen Phasen augenscheinlich feste Lsgg. Eine Lsg., die 0,015 g P_2O_5 u. 0,034 g CaO im Liter enthält, ist gegen Phenolphtaleïn neutral. Bei noch geringerer Konzentration an P_2O_5 entstanden Lsgg., die eine grofse Menge CaO gelöst enthielten. Es existieren zwei Reihen fester Lsgg. der Bodenkörper, je nachdem das Verhältnis P_2O_5 : CaO gröfser oder kleiner ist, als beim Tricalciumphosphat (0,84). Bei den alkal. reagierenden Gemischen sind die festen Phasen feste Lsgg., die Dicalciumphosphat und Kalk enthalten. Wird das Verhältnis P_2O_5 : CaO in der festen Phase gröfser als 0,84, was bei den sauer reagierenden Gemischen der Fall ist, so ist der eine Bodenkörper zweifellos Dicalciumphosphat, während die Natur des zweiten Bodenkörpers nicht mit Sicherheit angegeben werden kann. Wahrscheinlich aber besteht bei den festen Phasen die ganze Reihe der festen Lsgg. aus Dicalciumphosphat und Kalk. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1512—14. Dez. 1905. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agr., Bureau of Soils.) ALEXANDER.

V. Komar, *Über die Bildung eines neuen Salzes des Eisenoxyds aus schwefelsauren Lösungen, entsprechend der Zusammensetzung* $Fe'''H(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, *bezw.* $Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$. Beim Eindampfen von Lsgg. von Ferrisulfat, die durch Oxydation von $FeSO_4$ in schwefelsaurer Lsg. mittels HNO_3 oder durch Elektrolyse an der Kathode hergestellt wurden, von einem Gehalt von 400 ccm Monohydrat im Liter bis zu einer Konzentration von 45—50° Bé., entsteht ein weifser, kristallinischer Nd. von der Zus. $Fe'''H(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, der zum Teil ll. in W. ist; ein Teil löst sich langsam. Die anfänglich trübe, allmählich klar grün werdende Lsg. reagiert schwach sauer und reduziert $KMnO_4$ nicht. Beim Erhitzen auf ca. 90—100° zerstört die Verb. Papier u. riecht nach H_2SO_4; beim gelinden Erhitzen im Tiegel erfolgt Zers. in SO_3 und Fe_2O_3. — Das Salz entspricht der durch Eindampfen einer $FeSO_4$-Lsg. in H_2SO_4 (D. 1,3—1,4) entstehenden Verb. $FeH_2(SO_4)_2$. (Chem.-Ztg. **30**. 15—16. 10/1. Lüttich.) BLOCH.

V. Komar, *Über die Anwendung des sauren schwefelsauren Salzes* $FeH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ *zur Trennung des Eisens vom Zink in der Laboratoriumspraxis.* Die Eigen-

schaft des Salzes $FeH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (vgl. vorsteh. Ref.), sich schon bei mäfsigem Erhitzen nach der Gleichung: $2FeH(SO_4)_2 \cdot 4H_2O = Fe_2O_3 + 9H_2O + 4SO_3$ zu zers., während $ZnSO_4$ erst über 700° zerfällt, kann man zur Trennung der beiden Metalle benutzen. Zu diesem Zweck führt man die betr. Zink- u. Eisensalze in die Sulfate über, löst diese dann in verd. H_2SO_4 mit einem Gehalt von 400 ccm Monohydrat pro l (D. 1,3—1,4), dampft zur Trockne und glüht auf dem Gasbrenner bis zur Gewichtskonstanz. Das gebildete Fe_2O_3 trennt man vom $ZnSO_4$ durch Auslaugen mit W. — Das Salz $FeH_2(SO_4)_2$ ist zu dieser Trennung nicht verwendbar, da es erst auf dem Gebläsebrenner zerfällt. (Chem.-Ztg. **30**. 31—32. 13/1.) BLOCH.

O. Hönigschmid, *Über ein Thoriumsilicid.* Durch Erhitzen von ThO_2 selbst mit einem grofsen Überschufs von Si im elektrischen Ofen erhält man stets ein Gemisch von Thoriumsilicid mit unverändertem Oxyd, welches nicht zu trennen ist. Unter Verwendung von Al gelingt dagegen die Darst. des Silicids sehr leicht. Man erhitzt ein Gemisch von Al, Si und metallischem Th im Vakuum auf etwa 1000°, wobei sich mit quadratischen Kristallen gesättigtes metallisches Al in glänzenden Kugeln abscheidet, während der Überschufs des Si und das Thoriumoxyd in der Schlacke bleiben. Unter Umgehung des metallischen Th kann man auch ein Gemisch von 15 g Thoriumkaliumfluorid, 60 g Kaliumfluorsilikat u. 50 g Al in einem Tontiegel ½ Stde. auf 1200° erhitzen. Beim langsamen Erkalten bleibt am Boden des Tiegels ein Aluminiumregulus zurück, der durch längeres Behandeln mit Kalilauge das Thoriumsilicid, $ThSi_2$, liefert. Quadratische Blättchen von der Farbe u. dem Glanze des reinen Graphits, D^{16}. 7,96. Wird bei Rotglut von H nicht angegriffen, verbrennt im Fluor bei gelindem Erhitzen, in Chlor unterhalb Rotglut, reagiert mit Brom und Jod bei höherer Temperatur ohne Feuererscheinung. Oxydiert sich in O beim Erhitzen mit blendender Lichterscheinung und entzündet sich in sehr fein pulverisiertem Zustande an der Luft bei Rotglut. Verbrennt im Dampf des sd. S und Se, sowie im HCl-Gas unterhalb Rotglut. Verd. u. kons. Halogenwasserstoffsäuren lösen das Silicid langsam in der Kälte, rasch in der Hitze; die Einw. der HF und HCl wird durch das gebildete Thoriumfluorid, bezw. SiO_2 bald zum Stillstand gebracht. In verd. und kons. HNO_3, noch mehr in kons. H_2SO_4 ist das Silicid wl. Alkalilaugen greifen das Silicid nicht an, schm. KOH und NaOH reagieren unter Feuererscheinung, Kaliumdisulfat löst es sehr langsam bei Rotglut. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 157—59. [15/1.*].) DÜSTERBEHN.

James Brown, *Weitere Untersuchung über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Kaliumpermanganat in Gegenwart verschiedener anorganischer Salze.* (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 41—57. Januar. — C. **1906**. I. 219.) BLOCH.

A. Thiel, *Zur Flüchtigkeit des Indiumoxyds.* Vf. stellt gegenüber einer Darst. in der Veröffentlichung J. MEYERS (Z. f. anorg. Ch. **47**. 281; C. **1905**. II. 1575) fest, dafs seine Arbeit doch nicht lediglich in einer Nachprüfung der Beobachtungen RENZS bestanden hätte. Denn RENZ hat zweifellos an eine Eigenflüchtigkeit des Indiumoxyds überhaupt noch garnicht gedacht; er konnte dies auch nicht behaupten, weil seine Anordnungen zu primitiv waren. Ferner hat Vf. schon gefunden, dafs die Überführung von In-Nitrat in Oxyd nicht glatt verläuft. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 201—2. 2/1. 1906. [25/10. 1905.] Münster i/W. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

C. Viola, *Über bromsaures Silber ($AgBrO_3$).* Tetragonal (bipyramidaltetragonale Symmetrie), $a:c = 1:0{,}94078 \pm 0{,}00006$, D. 5,104, Spaltbarkeit parallel {001}, optisch positiv. (Z. f. Kristall. **41**. 470—77. 9/1. Rom.) ETZOLD.

William Robert Lang u. **William Perot Kaufmann**, *Die Einwirkung von Silbernitrat auf Dinatriumorthophosphat in verdünnter Lösung.* Nach den in den Lehrbüchern allgemein enthaltenen Angaben wirken Dinatriumphosphat u. Silbernitrat in wss. Lsg. entsprechend der Gleichung:

$$(1.)\ Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$$

aufeinander ein. Danach müfste 1 g Dinatriumphosphat mit 3,57 g Silbernitrat reagieren. Um die Richtigkeit dieser Gleichung zu kontrollieren, haben Vff. $^1/_{10}$-n. Dinatriumphosphatlsg. mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. unter Anwendung von Kaliumchromat als Tüpfelindikator titriert. Als Resultat von 200—300 Bestst. ergab sich, dafs der „Endpunkt" der Rk., den das erste Auftreten des roten Silberchromats anzeigt, stets erreicht wird, wenn auf 1 g Na_2HPO_4 nur 1,447 g $AgNO_3$ zugesetzt worden sind. Dies würde auf eine Rk. hindeuten, die der Gleichung:

$$(2.)\ 2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + NaH_2PO_4 + 2NaNO_3$$

entspricht. Nach OSTWALD („Wissenschaftliche Grundlagen der analyt. Chemie") ist diese Gleichung wahrscheinlich ein korrekterer Ausdruck der zwischen diesen Substanzen auftretenden Rk., aber die tatsächlichen Vorgänge gibt auch sie nicht erschöpfend wieder.

Beim Eintreten des „Endpunktes" hat sich nur ein Teil der Phosphorsäure als Ag-Salz ausgeschieden, die zurückbleibende Lsg. reagiert gegen Lakmus sauer, was durch die Ggw. von Mononatriumphosphat veranlafst wird, da in diesem Stadium in der Fl. keine freie HNO_3 nachgewiesen werden kann. Die Gleichung (2.) gibt augenscheinlich die Rk. genau wieder, die eintritt, wenn Dinatriumphosphat bis zum ersten Auftreten von Silberchromat mit $AgNO_3$ versetzt wird. Da aber bei diesem Punkte noch ein grofser Teil der Phosphorsäure als Mononatriumphosphat in der Lsg. vorhanden ist, wurde untersucht, ob durch überschüssiges $AgNO_3$ eine vollständige Fällung herbeigeführt werden kann. Die dann erhaltenen Ndd. wurden analysiert. Es zeigte sich, dafs in den meisten Fällen die Zus. des Nd. der Formel Ag_3PO_4 sehr nahe kommt, ihr aber nicht vollkommen entspricht. Die nach Zusatz von überschüssigem $AgNO_3$ vom Nd. abfiltrierte Fl. enthält freie HNO_3, und auch Phosphorsäure ist in derselben nachweisbar. Die Einw. von $AgNO_3$ auf das nach Gleichung (2.) entstandene Mononatriumphosphat entspricht wahrscheinlich der Gleichung:

$$(3.)\ NaH_2PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + NaNO_3 + 2HNO_3.$$

Eine Gleichung, welche der gleichzeitigen Anwesenheit von HNO_3 und H_3PO_4 nach vollständiger (?) Fällung des Silbers Rechnung trägt, wäre die folgende:

$$(4.)\ 4Na_2HPO_4 + 6AgNO_3 = 2Ag_3PO_4 + 4NaNO_3 + HNO_3 + H_3PO_4$$ (? Der Ref.).

Es scheint demnach, dafs die Rk. zwischen $AgNO_3$ und Na_2HPO_4 in mehreren bestimmten Phasen verläuft. Vff. beabsichtigen, noch weitere Unterss. auszuführen, um festzustellen, welche Gleichung den Reaktionsverlauf genau wiedergibt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1515—19. Univ. of Toronto, Chem. Lab.) ALEXANDER.

Paul Lebeau, *Über das Kupfersilicid und über eine neue Bildungsweise des in Fluorwasserstoffsäure löslichen Siliciums.* (Vgl. S. 129.) Vf. hat den Einfluss studiert, welchen die Schnelligkeit der Abkühlung einer Kupfer-Silicium-Schmelze und ihr Gehalt an Gesamtsilicium auf die Grenze der Silicidbildung ausübt. Er fand, dafs eine durch k. W. rasch abgekühlte Kupfer-Silicium-Schmelze anscheinend mehr gebundenes Si enthält als eine langsam erkaltete Schmelze von gleichem Gesamt-Siliciumgehalt. Auch schien eine Erniedrigung des Gehaltes an Gesamt-Si zu einer

Erhöhung der Silicidbildung zu führen. Nun stellte sich aber heraus, daſs bei der Si- und Cu-Best. ein und derselben Schmelze stets 1,5—2% fehlten, obgleich Verunreinigungen in wägbarer Menge niemals nachgewiesen werden konnten. Diese Anomalien fanden ihre Erklärung in der Ggw. von in HF l. Si, einer von MOISSAN und SIEMENS entdeckten Varietät. Zur Best. der Gesamtmenge an freiem Si verwandelt man das Gemisch von SiO_2 u. Si, wie es bei der Einw. der NHO_3 erhalten wird, in Kaliumsilikat und bestimmt in diesem die SiO_2-Menge. Die Gewichtszunahme rührt von der Umwandlung des freien Si in SiO_2 her. Bei dieser Art der Best. ergab sich, daſs das Verhältnis des Cu zum gebundenen Si stets annähernd der Formel $SiCu_4$ entsprach.

Das Kupfersilicid, $SiCu_4$, kann in reinem Zustande durch direkte Vereinigung von Cu u. Si in berechneten Mengen oder durch Zusatz von Cu zu einem siliciumreicheren Siliciumkupfer von genau bekanntem Gehalt dargestellt werden. Dieses Silicid schm. gegen 800° und erstarrt beim langsamen Abkühlen zu einer sehr spröden M. von muscheligem Bruch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 154—57. [15/1.*].) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier u. R. Bünz, *Über die Peroxyde des Wismuts.* I. Mitteilung. Allgemeiner Teil. Nachdem die Vff. in der Einleitung auf die Unklarheiten verwiesen haben, die in der Literatur über die Peroxyde des Bi bestehen, besprechen sie im einzelnen die Beobachtungen anderer Forscher, wie z. B. DEICHLERS, und stellen nach eigenen Unterss. fest, daſs für die B. der Bi-Peroxyde die Ggw. von Alkali, die Natur u. Konzentration von Wichtigkeit ist. Nur mit KOH entstehen Verbb., die mit konz. HNO_3 gelb bis rot gefärbte Produkte liefern. Es lieſs sich nachweisen, daſs diejenigen den gröſsten Gehalt an aktivem Sauerstoff besaſsen, die mit HNO_3 die gröſste Menge des rotgefärbten Peroxyds lieferten. Als Oxydationsmittel ist Cl_2 bei Ggw. von KOH geeignet. Beachtung verdient auch das Ausgangsmaterial an Bi-Verbb. Geeignet ist frisch gefälltes basisches Hydroxyd oder die Suspension, welche durch Eintropfen von Bi-Nitratlsg. in KOH-Lsg. beim Einleiten von Cl_2 entsteht. Für die B. der höchstoxydierten Prodd. ist im Gegensatz zu DEICHLER die Konzentration der Lauge maſsgebend, während das Verhältnis zwischen KOH und Bi-Verb. für die Ausbeute von Bedeutung ist. Es gelingt in dieser Weise nicht, zu Bi-Oxyd freien Verbb. zu kommen, besonders wenn man dabei noch den Kaligehalt völlig beseitigen will. Durch viel W. findet so durchgreifende Zers. statt, daſs von 5-wertigem Bi in Verb. mit O keine Rede mehr sein kann. Während MUIR, ARPPE, C. HOFMANN, A. HILGER, VAN SCHERPENBERG und DEICHLER den aus höchstoxydierten Gemengen durch konz. HNO_3 entstehenden roten Stoff für freie Wismutsäure, resp. Hydrat des Pentoxyds, verunreinigt mit Dihydrat des Bi-Tetroxyds gehalten haben, ist es den Vff. trotz aller Mühe nicht gelungen, diese Verb. zu erhalten. Die erhaltenen Präparate waren immer durch K verunreinigt. Beim Auswaschen eines von überschüssiger HNO_3 befreiten derartigen Prod. ging ein gelber Stoff mit dem Waschwasser durch. Als die abgesaugte Substanz auf Filterpapier gebracht wurde, änderte sie plötzlich ihre Farbe, floſs auseinander und entwickelte nach O_3 riechende Gasblasen. Das dann zurückbleibende Pulver ändert seine Farbe nicht mehr; es stellte Gemische von Peroxyden und W. und KNO_3 dar. Die Existenz von Wismuttetroxyddihydrat, die von SCHRADER u. DEICHLER angenommen wurde, können die Vff. gleichfalls nicht bestätigen. Beim Erhitzen wasserhaltiger Prodd. auf 120° ergab sich ziemlich gleichmäſsig ein Verlust von ca. 3% O. Das Ergebnis der Unters. ist dahin zusammenzufassen, daſs durch Oxydation von Bi-Verbb. mit Cl_2 in Ggw. von KOH-Lauge einheitliche Prodd. und aus diesen keine wohldefinierten, chemischen Verbb. isoliert werden können.

Experimenteller Teil. Den O-Gehalt haben die Vff. durch Titration des ausgeschiedenen J nach BUNSEN ermittelt. Bi wurde als Bi_2S_3 gefällt und dann in Oxyd übergeführt. Die experimentellen Einzelheiten über die Oxydationsverss. durch Cl_2 in Ggw. von KOH, die Verss. zur Darst. von „Wismutsäure“, Wismuttetroxyddihydrat, über das Verhalten der Peroxyde gegen Kalilauge und beim Erhitzen u. die analytischen Beststt., die im Original behandelt werden, wurden hier nicht wiedergegeben. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 162—84. 2/1. 1906. [15/11. 1905.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

H. Copaux, *Chemische und kristallographische Untersuchung der Silicomolybdate.* Vf. untersuchte die Silicomolybdate so, wie es WYROUBOW mit den Silicowolframaten getan hat (Bull. Soc. franç. Minéral. **19**. 219; **28**. 201; C. **98**. II. 90; **1905**. II. 1824). Nach ASCH (Z. f. anorg. Ch. **28**. 273; C. **1901**. II. 1301) verbinden sich 30 g Molybdänsäure und 10 g Natriumsilikat nach 8—10-stdg. Kochen in 2,5 l W. nahezu vollständig. Da das entstehende Natriumsilicomolybdat so unbeständig ist, daſs der groſse Wasserzusatz bei 40—50° abgedampft werden muſs, arbeitete Vf. mit weniger W. unter Druck bei 150°. Nimmt man dabei $12MoO_3 : SiO_2 : 2Na_2O$ und 100 g W. auf 50 g Molybdänsäure, so wird nach 7—8 Stdn. die Fl. strohgelb, und man erhält aus ihr nach dem Abdampfen bei 40° schöne Kristalle des gelben Natriumsilicomolybdats. Um aus demselben andere Salze darzustellen, isoliert man zweckmäſsig die Silicomolybdänsäure, indem man die verd. Salzlsg. mit der fünffachen Schwefelsäuremenge versetzt und Ä. zufügt. Aus dem alsdann sich am Boden sammelnden gelben Öl erhält man durch Zers. mit W. im Überschuſs und Abdampfen bei 30° die kristallisierte S. Zu demselben Ziele kommt man, wenn man die heiſsen Lsgg. von Ammoniummolybdat und Natriumsilikat im Verhältnis $12MoO_3 : 1SiO_2$ mischt, die Mischung mit der fünffachen Schwefelsäuremenge übersättigt u. wie oben die S. mit Ä. auszieht. Über die Analyse der Silicomolybdate sei folgendes bemerkt. Das gewogene Silicomolybdat wird in höchstens der hundertfachen Wassermenge gel. und mit möglichst wenig Quecksilbernitrat versetzt. Das ausfallende Quecksilbersilicomolybdat, anfangs flockig u. weiſslich, wird genau wie das Silicowolframat bald zu einem dichten kristallinischen, orangefarbenen Pulver, das man rasch auf dem Filter unter Zusatz von etwas Quecksilbernitrat auswäscht. Um nun die Kieselsäure zu wägen, erhitzt man das Präzipitat zu lebhafter Rotglut, dann entweicht zuerst das Hg, hierauf das Mo, und SiO_2 bleibt zurück. Zur Best. des Mo fügt man zu einem anderen Nd. eine bekannte Magnesiamenge zu u. erhitzt gleichfalls zur Rotglut, der Gewichtsüberschuſs der Magnesia entspricht dann der Summe $SiO_2 + MoO_3$. Die Basen werden aus dem oben erhaltenen Filtrat durch Glühen des Abdampfungsrückstandes oder durch Überführung in das Sulfat ermittelt; das W. endlich ergibt sich aus dem Glühverlust, vorausgesetzt, daſs keine Molybdänsäure mit verflüchtigt wird.

Kristallographische Unterss.: *Silicomolybdänsäure*, $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O + 31H_2O$, quadratisch (pseudoregulär), 1 : 1,007, einachsig positiv, ziemlich stark doppelbrechend. Ein Hydrat mit $24H_2O$, wie es PARMENTIER beschrieb, konnte nicht erhalten werden, Behandlung mit HNO_3 bei 35° lieferte ein triklines Hydrat mit $15H_2O$, oder auch fast oder ganz isotrope Kubooktaeder mit 27,5 oder 28,5 Mol. Kristallwasser. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2K_2O + 18H_2O$, hexagonal (dem Quarz ähnlich), 1 : 0,6809, einachsig negativ, ziemlich stark doppelbrechend. Das Salz ist dem entsprechenden Silicowolframat höchst ähnlich und wie dieses auch rechtsdrehend. — *Verb.* $2(SiO_2 \cdot 12MoO_3) \cdot 3K_2O \cdot H_2O + 27H_2O$, nur in Ggw. eines Säureüberschusses haltbar, wird dargestellt, indem man gleiche Mengen des neutralen K-Salzes und der Silicomolybdänsäure in W. löst, bei 40° einengt und bis 15—20° abkühlt. Monoklin, 1,20 : 1 : 0,86, $\beta = 77°39'$. Isomorph dem sauren Silicowolfra-

mat mit $29H_2O$ MARIGNACs. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2Na_2O + 14H_2O$ (Abdampfen bei 35—40°, triklin, 1,633 : 1 : 0,544, $\alpha = 96°30'$, $\beta = 89°23'$, $\gamma = 85°39'$. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2Na_2O + 22H_2O$ (Abdampfen bei Zimmertemperatur), triklin, Messungen unmöglich. — *Verb.* $2(SiO_2 \cdot 12MoO_3) \cdot 3Na_2O \cdot H_2O + 32H_2O$, erhalten beim Abkühlen einer bei 35° kons. Mischung gleicher Teile von Natriumsilicomolybdat u. Silicomolybdänsäure. Monoklin, 1,341 : 1 : 0,999, $\beta = 79°32'$. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2Li_2O + 29H_2O$, bildet reguläre, isotrope, abgeplattete Oktaeder. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2BaO + 29H_2O$. Große, abgeplattete, reguläre, isotrope Oktaeder, erhalten beim Abdampfen bei 20°. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2BaO + 22H_2O$, erhalten beim Abdampfen bei 30—32°, bildet schöne Rhomboeder, vollkommen isomorph dem Bariumsilicowolframat MARIGNACs mit $24H_2O$, 1 : 2,573, einachsig negativ, ziemlich stark doppelbrechend. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2BaO + 16H_2O$, bildet sich bei 50°, sehr glänzende, monokline Kristalle, 1,811 : 1 : 1,554, $\beta = 75°45'$. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2SrO + 26H_2O$, bei gewöhnlicher Temperatur, rhomboedrisch, 1 : 2,639, einachsig negativ, schwach doppelbrechend. Bei 30—35° erhält man ein Salz mit $26H_2O$. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2CaO + 31H_2O$, bei 10° als reguläre, abgeplattete, isotrope Oktaeder. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2CaO + 26H_2O$, bei 20° erhalten, dem Sr-Salz gleichend, aber einachsig positiv, sehr wenig doppelbrechend. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2MgO + 31H_2O$. Alle Salze der Mg-Gruppe bis auf das des Cd, erscheinen bei 15—35° als ll., isotrope, reguläre, abgeplattete Oktaeder. Dies wurde für Mg, Zn, Mn, Ni, Co und Cu konstatiert, auch wurde ein Mg-Salz mit $18H_2O$ dargestellt. — *Verb.* $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2CdO + 22H_2O$, fällt sowohl in der Kälte wie bei 32° gleich dem Silicowolframat WYROUBOWs mit $23H_2O$ triklin aus, 0,440 : 1 : 0,383, $\alpha = 88°43'$, $\beta = 91°14'$, $\gamma = 84°42'$. — *Verb.* $3(SiO_2 \cdot 12MoO_3) \cdot 2M_2O_3 + 93H_2O$. Die Sesquioxydsalze entstehen, wenn in Gegenwart von ungelöschtem Kalk die Lösung von 3 Mol. Silicomolybdänsäure mit 2 Chlorürmolekülen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Sie gleichen den Salzen der Mg-Gruppe, die Analogie zu denselben wird besonders deutlich, wenn man die Formel auf ein Säuremolekül bezieht, nämlich $(SiO_2 \cdot 12MoO_3) \cdot {}^3/_2 M_2O_3 + 31H_2O$.

Nach alledem entspricht die Reihe der Silicomolybdatsalze auf das vollkommenste der der Silicowolframate, in beiden haben wir nach der Wertigkeit der Oxyde Gruppen zu unterscheiden, ferner sind verschiedene von ihnen nach der Zus., der geometrischen Form und optisch völlig isomorph, andere sind in demselben Grade unl. (Salze der Protoxyde von Hg, Tl, Rb u. NH_4), schließlich fällen beide Reagenzien mit gleicher Empfindlichkeit die Alkaloide aus (Pyridin 1 : 2500, Morphin 1 : 15000, Cocain 1 : 150000, Strychnin 1 : 150000, Chinin 1 : 600000). Eigentümlich verhält sich in beiden Reihen das Salz $SiO_2 \cdot 12M^{VI}O_3 \cdot 2K_2O + 18H_2O$. Dasselbe gleicht bis auf die fehlenden hemiëdrischen Flächen völlig dem Quarz, besitzt kristallisiert ein Drehungsvermögen, während die Lsg. inaktiv ist. Für gewöhnlich sind die Kristalle rechtsdrehend, in Ggw. von Verunreinigungen (Alkalien) erhält man jedoch besonders bei 40° auch linksdrehende Exemplare. (Ann., Chim. Phys. [8] **7**. 118—44. Januar.) HAZARD.

Marcel Delépine, *Zersetzung des Ammoniumsulfats durch Schwefelsäure in der Hitze in Gegenwart von Platin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 8—10. 5/1. — C. **1906**. I. 126.) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Über die Auflösung von Platin durch Schwefelsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 10—14. 5/1. — C. **1906**. I. 328.) DÜSTERBEHN.

Lothar Wöhler u. James König, *Die Oxyde des Palladiums.* Zur Berichtigung (Z. f. anorg. Ch. **47**. 287; C. **1905**. II. 123). Die Vff. sprechen ihr Be-

dauern aus, daſs sie BELLUCCIs Analyse eines feuchten Palladiumdioxydhydrats nicht zitiert haben, weil sie keine Kenntnis davon hatten. Die Erfahrungen der Vff. über den Zerfall des Palladiumdioxydhydrats beim Trocknen, die BELLUCCI jetzt bestätigt hat, hat er früher nicht mitgeteilt. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 203—4. 2/1. 1906. [2/12. 1905.] Karlsruhe. Inst. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

C. H. Mathewson, *Natrium-Aluminium-, Natrium-Magnesium- und Natrium-Zink-Legierungen.* Die Unterss. wurden bei allen drei Mischungen mit je 25 g Gesamtmetall in Röhren von Jenenser Glas nach der thermischen Methode ausgeführt.

I. Natrium-Aluminium. Beim Abkühlen einer Na-Al-Mischung beobachtet man 2 Haltepunkte, nämlich bei 657° und bei 97,5° die FF. des Al und Na. Die gegenseitige Löslichkeit der geschm. Metalle Na u. Al ist so gering, daſs ihr Betrag nicht angegeben werden kann.

II. Natrium-Magnesium. Der F. des Mg wird durch Na von 650° auf 638° erniedrigt. Der Na-Gehalt beträgt dann 2%. Aus den Schmelzen von 0—2% Na scheiden sich bei Abkühlung zuerst Mg-Kristalle aus, dann bildet sich noch eine zweite Fl. der Zus. A. Bei den anderen Schmelzen bilden sich dagegen zunächst 2 Fll., und dann beginnt bei 638° die Ausscheidung von Mg-Kristallen. Wenn die Mg-reiche Schicht hierdurch beseitigt ist, beginnt die Temperatur zu fallen, u. aus der Na-reichen Fl. scheidet sich Mg so vollständig aus, daſs im verbleibenden Na kein Mg mehr nachweisbar ist.

III. Natrium-Zink. Die beiden flüssigen Metalle sind auch bei hohen Temperaturen wenig ineinander l. Bei 557° lösen sich in Zn nur ca. 3% Na, und die in Na l. Menge Zn ist unbestimmbar klein. Bei 557° besteht, da Haltepunkte von 8,5% bis zu ganz hohem Na-Gehalt gefunden wurden, ein nonvariantes Gleichgewicht mit den Phasen: Kristalle der Verb., Schmelze von der Zus. des Punktes B (8,5% Na), Schmelze A aus fast reinem Na und Na- und Zn-haltiger Dampf. Die Na-Zn-Verb. zerfällt beim Schmelzen in eine Zn-reiche Fl. und fast reines Na. Die Zus. der Verb., thermisch ermittelt, würde etwa 3,6 Gewichtsprozenten Na entsprechen, der Formel $NaZn_{11}$, das Mittel aus der Analyse beträgt 2,85 Gewichtsprozente und entspricht der Formel $NaZn_{12}$. RIETH und BEILSTEIN haben mehr Na gefunden, weil die Verb. noch mit freiem Na verunreinigt war. Die Unters. der Schliffflächen ergänzte und bestätigte die vorstehenden Resultate. Die Eigenschaften der Verb. sind die von GAY-LUSSAC, THENARD, RIETH und BEILSTEIN angegebenen. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 191—200. 2/1. 1906. [18/11. 1905.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

Fr. Doerinckel, *Die Legierungen des Thalliums mit Kupfer und Aluminium.* Es wurden je 20 g Substanz mit von 10 zu 10% wechselndem Th-Gehalt im hessischen Tiegel vor dem Gebläse bis 1200° erhitzt und nach der „thermischen Analyse“ untersucht. Zur Ausschaltung der Oxydation wurde CO_2 eingeleitet und das Metall mit Kohlepulver bedeckt. Tabelle und Diagramm zeigen, daſs der Fall begrenzter Mischbarkeit der beiden fl. Metalle beim F. des Cu vorliegt, und daſs eine chemische Verb. nicht existiert. Während der Abkühlung scheidet sich reines Cu aus, bis zur Konzentration B bei ca. 959°. Kristallisiert daraus Cu aus, so bildet sich noch eine Lag. von 98,2% Th daneben. Die Konzentration der Cu-reichen Schmelze beträgt im Mittel 35,1%. Der F. des reinen Th ist 311°, durch Cu tritt eine maximale Erniedrigung um 9° ein. Der Haltepunkt bei 302° konnte nur mit Substanzen bis zu 40% Th verfolgt werden. Die Reguli zeigten auf den Schliffflächen im roten Cu dunkelgraue Th-Tröpfchen, wachsend bis zu 40% Th. Mischkristalle bilden die Metalle nicht. Die Löslichkeit des Th beim F. des Al ist anscheinend sehr gering, wenn überhaupt vorhanden. Auch sonst sind beide so

gut wie nicht ineinander l. u. bilden keine Verb. oder Mischkristalle. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 185—90. 2/1. 1906. [18/11. 1905.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

S. Shemtschushny, *Über Legierungen des Zinks mit Antimon.* (Vgl. MÖNKEMEYER, Z. f. anorg. Ch. **43**. 182; C. **1905**. I. 586.) Die Legierungen des Zn mit Sb sind bereits nach verschiedenen Methoden von COOKE, HERSCHKOWITSCH, ROLLAND und GOSSELIN, PUSCHIN und zuletzt von MÖNKEMEYER untersucht worden. Durch diese Untersuchungen wurde eindeutig die Existenz zweier Verbb.: Zn_3Sb_2 und ZnSb festgestellt. Noch vor dem Bekanntwerden der MÖNKEMEYERschen Arbeit hatte auch Vf. die Erstarrungstemperaturen und die Mikrostruktur dieser Legierungen bestimmt. Seine Ergebnisse stimmen zum größten Teil mit denjenigen MÖNKEMEYERS überein, und nur im folgenden weichen sie von denselben wesentlich ab: Nach MÖNKEMEYER soll die Verb. ZnSb einen scharfen F. bei 561° aufweisen, nach Vfs. Beobachtungen dagegen zersetzt sie sich schon bei 537° in ein Gemenge von Zn_3Sb_2 und Sb. Außerdem kristallisiert diese Verb. aus den Schmelzen mit 53,67—100 Atom-% Sb nicht freiwillig aus. Beim Abkühlen dieser Schmelzen scheidet sich statt ihrer stets die Verb. Zn_3Sb_2 aus, und man bekommt auf diese Weise die Erstarrungskurve des Systems Zn_3Sb_2 + Sb, dessen Eutektikum bei 482° und 61,9 Atom-% Sb liegt. Dieses System ist aber in dem betreffendem Konzentrationsgebiet **metastabil** und beim weiteren Abkühlen bis auf ca. 400° wandelt es sich spontan in das stabile System ZnSb + Sb um, wobei bedeutende Wärmemengen entwickelt werden. Deswegen steigt auch die Temperatur der Schmelzen ruckweise um einige 80°. Um von vornherein die Erstarrungskurve dieses stabilen Systems zu erhalten, müssen die betreffenden Schmelzen in geeigneten Momenten mit fertigen Kristallen der Verb. ZnSb geimpft werden. (Iswiestja d. Petersburger Polytechn. Inst. 1905. **4**. 191—208. mit 2 Taf. 13/1; Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

P. Walden, *Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. II. Teil. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit.* (Cf. Z. f. physik. Ch. **46**. 103; C. **1904**. I. 573.) Um die verschiedenen Substanzen vergleichen zu können, wird ein u. derselbe Körper, *Tetraäthylammoniumjodid*, in ca. 50 Lösungsmitteln gelöst und das Leitvermögen dieses „Normalelektrolyten" gemessen. Meist wird bei 0 und 25° in sehr verschiedenen Konzentrationen gemessen, Λ_∞ extrapoliert oder berechnet, ferner K. und der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens, in vielen Fällen auch die DE. des Lösungsmittels bestimmt. Das Leitvermögen des Lösungsmittels wird stets abgezogen. Doch scheint diese Korrektur nur bei sehr kleinen Eigenleitvermögen zu sicheren Zahlen zu führen; leitet das Lösungsmittel selbst irgendwie erheblich, so scheint keine strenge Additivität mehr vorhanden zu sein. Gelegentlich werden auch binäre, ternäre und quaternäre anorganische Salze untersucht. Die Messungen, die oft Jahre auseinanderliegen, stimmen untereinander gut. Wo nichts bemerkt, sind die Lösungen farblos. I. Alkohole. 1. *Methylalkohol*: Λ_∞ bei 25° = 124; Temperaturkoeffizient je nach der Verdünnung 1,5—1,6%, kein K. — 2. *Alkohol*. Λ_∞ bei 25° = 60; Temperaturkoeffizient 2,3%, kein K. Jodkalium in A. besitzt bei 25° ein Λ_∞ von 53; die K.-Werte nehmen ebenfalls mit steigender Verdünnung ab. — 3. *Glykol*. $k_0 = 0{,}237 \times 10^{-6}$, $k_{25} = 0{,}587 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 6,0%. DE_{20}. = 34,5; also ähnlich wie Methylalkohol. Das Tetraäthylammoniumjodid besitzt auffallend kleine Leitvermögen, ist aber stark dissociiert. Λ_∞ ist bei 25 nur 8,0; Temperaturkoeffizient 9—10%! Interessant ist

der Vergleich zwischen A. und Glykol. Per analogiam läßt sich schließen, daß H_2O_2 stärker ionisiert als W., kleinere Leitvermögen und weit höhere Temperaturkoeffizienten zeigt. Bei den 4 OH-Körpern (W., Methylalkohol, A., Glykol) ist der Parallelismus zwischen DE. und Dissociationskraft deutlich, die Associationsfaktoren stehen damit in keinem Zusammenhang. Der Gang der Dissociation ändert sich regelmäßig mit steigendem Mol.-Gew. des Lösungsmittels.

II. Aldehyde. 4. *Acetaldehyd.* DE. = 21,2; Temperaturkoeffizient des Eigenleitvermögens 5,1%, Λ_∞ bei 0° ca. 180; Temperaturkoeffizient ca. 0,7%. Frisch hergestellte Lagg. sind gelb, sie werden dann, ohne daß sich das Leitvermögen ändert, farblos. $CoBr_2$ und CoJ_2 zeigen sehr kleine und mit steigender Verdünnung abnehmende molekulare Leitvermögen, binäre Jodide leiten gut, verändern aber ihr Leitvermögen häufig mit der Zeit; mitunter kristallisiert Metaldehyd aus. Es scheint Zwischenstufen zwischen dem labilen Aldehyd u. dem stabilen Polymer zu geben. Das Eigenleitvermögen ändert sich oft spontan, um nach einer Dest. wieder die ursprünglichen Werte zu zeigen. Es bilden sich mehr oder minder faßbare Verbb. zwischen Lösungsmittel und Gelöstem und komplizierte Gleichgewichte. Aldehyd ist ein amphoterer Elektrolyt und gibt mit Salzen Aldolyse. Die komplizierten u. mannigfaltigen Verhältnisse geben gutes Material zu der Frage nach der Natur des Lösungsvorganges. (Physikalische Mischung: n. Verhalten; chemische Verbindung: Wärmetönung, zeitliche Verschiebungen, periodische Änderungen der Λ-Werte.) — 5. *Propionaldehyd* zeigt ähnliche Verhältnisse. Λ_∞ bei 25° ca. 145, Temperaturkoeffizient 0,81%. Im Gegensatz zum Tetraäthylammoniumjodid zeigt das *Chinolinmethyljodid* zeitliche, periodische Schwankungen. — 6. *Isovaleraldehyd* löst das Normalsalz wenig. Die Λ-Werte sind zeitlich veränderlich. Die Lagg., auch solche von KJ, sind anfangs gefärbt und entfärben sich in der Hitze rasch, in der Kälte langsam. — 7. In *Furfurol* (Temperaturkoeffizient 2%) sind die Lagg. von vornherein gelb, bleiben gefärbt und zeigen den n. Gang. Λ_∞ bei 0° 30, bei 25° 50; Temperaturkoeffizient 2,4—2,7%, DE_{25}. 36,5. Ganz verschiedene Körper mit der gleichen hohen DE. von ca. 40, Furfurol, Citrakonsäureanhydrid und Nitromethan zeigen die gleichen, hohen Dissociationsgrade des Normalelektrolyten, während die Λ_∞ ganz verschiedene Werte haben. — 8. *Benzaldehyd.* Lagg. bleiben gelb bis braun, Verhalten n. Λ_∞ 42,5, Temperaturkoeffizient 2,0—2,2. Auch andere binäre Salze verhalten sich n., $CoBr_2$ anormal unter Farbänderung, $FeCl_3$ zeigt ein Maximum von Λ. DE. = 16,9. — 9. *Salicylaldehyd.* Λ_∞ = 25 bei 25°. Temperaturkoeffizient 4,7%. Man sollte infolge der Einführung der OH-Gruppe eine Steigerung der dissociierenden Kraft gegen Benzaldehyd erwarten, statt dessen paralysieren sich die Wrkg. der beiden O-Atome. — 10. *Anisaldehyd.* Λ_∞ = 16,5; Temperaturkoeffizient 6—7%. Verhalten n., wie bei allen aromatischen Aldehyden im Gegensatz zu den aliphatischen. Führt man in das Äthan allmählich O ein, so sieht man, daß zwei am selben C-Atom befindliche O-Atome einander in bezug auf die Dissociationskraft abschwächen. Auch bei den Aldehyden geht nur die DE., nicht der Associatonsfaktor der dissociierenden Kraft parallel. Äthyl- u. Phenylverbb. haben ähnliche DE. etc., die Methylverbb. zeigen höhere Werte.

III. Säuren. 11. *Eisessig* ist stark associiert, hat aber eine kleine DE. (6,46). Das Verhalten als Lösungsmittel ist anomal. Er löst das Salz schwer, Werte für Λ_∞ lassen sich nicht berechnen. Jedenfalls dissociiert er wenig; Λ u. Λ_∞ bleiben klein, die Temperaturkoeffizienten sind groß (ca. 6%). — 12. *Thioessigsäure* verhält sich n. Temperaturkoeffizient ca. 1,4%, Λ_∞ bei 25° ca. 77. Ionisationsvermögen, der größeren DE. entsprechend, groß.

IV. Säureanhydride. 13. *Essigsäureanhydrid.* Die Lagg. sind und bleiben gefärbt; verd. Lagg. zeigen eine schwache, zeitliche Abnahme des Leitvermögens. Temperaturkoeffizient 1,7—1,8%, Λ_∞ bei 25° 74,5. $CoBr_2$ scheint sich anomal zu

verhalten. — 14. *Isobuttersäureanhydrid.* Salz swl., Lagg. dunkelgelb. Λ_{∞} bei 25° 42, Temperaturkoeffizient 1,8%. — 15. *Citrakonsäureanhydrid.* (Kp. 212,0 bis 212,3°) $k_{25} = 2{,}02 \times 10^{-7}$, $k_0 = 0{,}958 \times 10^{-7}$, Temperaturkoeffizient 4,4%. Lagg. dunkelgelb. Λ_{∞} bei 25° 22,5, bei 0° 10,5, Temperaturkoeffizient 4—4,5%. DE. 39,5. Das nicht associierende Essigsäureanhydrid dissociiert stärker als die Säure.

V. Säurechloride und -bromide. 16. *Acetylchlorid.* Die gelben Lösungen bräunen sich unter Abnahme des Leitvermögens. Λ_{∞} ca. 172, Temperaturkoeffizient 7—9%. — 17. *Acetylbromid.* Die Lagg. sind gelb. $\Lambda_{\infty} = 114$, Temperaturkoeffizient 1%. Aus der Zusammenstellung der Lösungsmittel fogt, dafs die Gruppe RCO eine ausgeprägte Kraft zur Ionenbildung besitzt. Die Werte von Λ_{∞} stehen in keinem Zusammenhang mit den DE.-Werten.

VI. Ester. 18. *Cyanessigsäuremethylester.* Λ_{∞} bei 25° 29,5, bei 0° 14,0; Temperaturkoeffizient 4,4%. Das Salz ist schon in einer ca. 0,1-n. Lag. zu ca. 50% dissociiert. — 19. *Cyanessigsäureäthylester.* Chemische Wechselwrkg. zwischen Salz und Lösungsmittel. $\Lambda_{\infty} = 28{,}2$, Temperaturkoeffizient 3,9%, dissociiert weniger als der Methylester. $CoBr_2$ zeigt im Äthylester gelöst anomales Verhalten. — 20. *Benzoylessigsäureäthylester.* Salz swl., Lagg. gelb, Λ_{∞} bei 25° 7—8, Temperaturkoeffizient 8—10%. — 21. *Malonsäuredimethylester.* Salz swl., Lagg. gelb, Λ_{∞} bei 25° ca. 30, Temperaturkoeffizient ca. 2,9%. — 22. *l-Äpfelsäuredimethylester.* $k_0 = 0{,}298 \times 10^{-6}$. Salz schw. l., Lag. gelb, Λ klein (unter 1). — 23. *Salpetersäureäthylester.* Lagg. gelb bis rot, wenn in der Wärme hergestellt. Λ_{∞} bei 25° 138; Temperaturkoeffizient 1,1—1,2%. In der Kälte hergestellte Lagg. sind farblos, zeigen andere Werte von Λ, aber denselben für Λ_{∞}. — 24. *Sym. Diäthylsulfit.* Kp_{750}. 158,5—158,6. $k_{25} = 0{,}346 \times 10^{-6}$, $k_0 = 0{,}206 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 2,7%, DE_{20}. 16,0. Salz swl. Lag., wenn in der Kälte hergestellt, gelb. Λ_{∞} bei 25° 76, bei 0° 55, Temperaturkoeffizient 1,1—1,5%. — 25. *Asym. Diäthylsulfit.* $k_0 = 0{,}300 \times 10^{-6}$, $k_{25} = 0{,}496 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 2,6%. DE_{20}. 38,6. Salz leicht löslich, Lag. gelb, später farblos, dabei geringe Abnahme der Λ-Werte. Λ_{∞} bei 25° 26,4, bei 0° 14,4, Temperaturkoeffizient 3,3%. — 26. *Schwefelsäuredimethylester.* Temperaturkoeffizient 3,5%. Λ_{∞} bei 25° 43, bei 0° 28, Temperaturkoeffizient 2,1—2,3%. — 27. *Schwefelsäurediäthylester.* $k_{25} = 0{,}263 \times 10^{-6}$, $k_0 = 0{,}164 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 2,4%. Λ_{∞} bei 25° 43, bei 0° 26, Temperaturkoeffizient 2,4—2,6%. — 28. *Borsäuretrimethylester.* $k_{25} = 0{,}62 \times 10^{-6}$, $k_0 = 0{,}49 \times 10^{-6}$, Temperaturkoeffizient 1,1%. Λ_{∞} bei 25° ca. 188, Temperaturkoeffizient 0,7%. Alle Ester dissociieren also, aber ihrer Konstitution nach sehr verschieden. Die $-SO_2 \cdot O-$ u. die $-ONO_2$-Gruppe haben eine grofse dissociierende Kraft; ebenso die CN-Gruppe. Die NERNST-THOMSONsche Regel gilt so gut, dafs man die Werte für die DE. ziemlich sicher aus dem Leitvermögen des Normalsalzes in dem betreffenden Lösungsmittel ableiten kann. Auch hier ist der Associationsfaktor belanglos, Λ_{∞} von sehr verschiedener Gröfse.

VII. Amide u. Amine. 29. *Formamid* steht mit seiner hohen DE. (84) dem W. nahe. Es zeigt das n. Mol.-Gew. Λ_{∞} bei 25° 29,5, bei 2° 25, Temperaturkoeffizient 4,4%. Sein grofses Lösungs- und Dissociationsvermögen lassen es möglich erscheinen, dafs man das Formamid in der Elektrolyse als Lösungsmittel praktisch wird verwenden können. — 30. *Phenylhydrasin* besitzt eine sehr kleine dissociierende Kraft. — 31. *Chinolin.* $k_0 = 0{,}38 \times 10^{-6}$, löst verschiedene Salze. Die binären Salze sind dissociiert, die ternären nicht.

VIII. Nitrile. 31. *Acetonitril.* Λ_{∞} ca. 200! Temperaturkoeffizient 1%; starke Dissociation; ähnlich andere binäre Salze. In konz. Lagg. sind die Rhodanide weniger dissociiert als Jodide u. Bromide; in verd. Lagg. besteht kein Unterschied mehr. Das KOHLRAUSCHsche Gesetz von der Unabhängigkeit der Ionen-

geschwindigkeiten gilt. Die Reihenfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten ist etwas anders als in W. $\Lambda_{4000}-\Lambda_{1000}$ ist etwa 9, während für W. $\Lambda_{1024}-\Lambda_{32}$ ca. 10 ist für binäre Salze. MnJ_2, $CuBr_2$ und $CoBr_2$ zeigen stark ansteigendes Leitvermögen und konstante, von denen der wss. Lagg. verschiedene Färbungen, so daſs man annehmen muſs, daſs die Ionenfarben andere sind als in W. — 32. *Propionitril.* Λ_∞ = 165 bei 25°, 129 bei 0°. Temperaturkoeffizient 1,1%. Löslichkeit und Dissociation erheblich, aber kleiner als im Acetonitril. — 33. *Bensonitril.* Lösungsvermögen gering. Λ_∞ bei 25° 56,5, bei 0° 35,5, Temperaturkoeffizient 2,3—2,4%. — 34. *Benzylcyanid.* Λ_∞ = 36, Temperaturkoeffizient 2,7—3,1%. — 36. *Glykolsäurenitril* polymerisiert sich im diffusen Licht zu einem harten, braungelben Glas, zeigt heftige Wechselwrkg. mit dem Normalsalz. Λ_∞ bei 25° 71,5, Temperaturkoeffizient 2,2%. — 37. *Milchsäurenitril.* Λ_∞ = 40, Temperaturkoeffizient 3,0 bis 3,3%. Die CN-Gruppe wirkt stärker dissociierend als die OH-Gruppe; die Wrkgg. beider Gruppen addieren sich; ebenso die Wrkg. zweier CN-Gruppen. — 38. *Äthylencyanid* leitet auch im festen Zustand. k_{60} = 0,191 × 10^{-5}, k_{35} 0,0165 × 10^{-6}; Temperaturkoeffizient 33%; auch die festen Lagg. leiten ein wenig. Der Temperaturkoeffizient der Lagg. ist 50%. Λ_∞ bei 60° 35,5. Eine 0,1-n. Lag. ist bereits zu 90% dissociiert.

IX. Rhodanide. 39. *Methylrhodanid.* Λ_∞ bei 25° 96, bei 0° 70, Temperaturkoeffizient 1,5%. Für höhere Temperaturen ergeben sich kleinere Temperaturkoeffizienten. CoJ_2 und $CoBr_2$ verhalten sich n. — 40. *Methylrhodanid.* Λ_∞ = 84,5, Temperaturkoeffizient 1,5%. Die —SCN-Gruppe dissociiert also etwa so stark wie die —CN-Gruppe. Die DE. und Dissociationsgrade sind sehr ähnlich, die Associationsgrade der Rhodanide geringer als die der Nitrile, die Wanderungsgeschwindigkeiten in den Nitrilen fast doppelt so groſs wie in den Rhodaniden.

X. Senföle. 41. *Methylsenföl.* Auch die festen Lagg. zeigen ein beträchtliches Leitvermögen. Λ_∞ ist bei 35° ca. 114, bei 50° ca. 134, der Temperaturkoeffizient ca. 1%. — 42. *Äthylsenföl.* Λ_∞ = 106,0, Temperaturkoeffizient 1,3%. Trotz der oft höheren Werte von Λ_∞ ist die dissociierende Kraft der Senföle kleiner als die der Rhodanide. — 43. *Dimethylsulfid* (DE. 6,2) löst anhydrisches CoJ_2 auf, dissociiert es aber nicht. — 44. *Äthylmerkaptan* leitet und dissociiert wenig (DE. ca. 8). Während Ersatz des O durch S in dem Eg. die dissociierende Kraft steigert, schwächt er sie hier. Nach BRÜHL sollten die Merkaptane gute Dielektrika und gute Dissociatoren sein.

XI. Nitroverbindungen. 45. *Nitromethan.* Λ_∞ = 120, Temperaturkoeffizient 1,3—1,4%. — 46. *Nitrobenzol.* DE_{20}. 33,4, k_{25} = 1,1—1,3 × 10^{-6}, Λ_∞ bei 25° 40, bei 0° 25, Temperaturkoeffizient 2,4—2,5%. Lagg. gelb. Die Tendenz, das gel. Salz in Ionen zu spalten, wächst in der Reihenfolge OH-Gruppe → SCN-Gruppe → CN-Gruppe → NO_2-Gruppe. Die ionisierende Wrkg. der NO_2-Gruppe addiert sich nicht. Denn (46a) Tetranitromethan leitet selbst nicht, löst das Normalsalz wenig; die Lagg. leiten nicht. F. +13,8°; d^{25}_4 = 1,6330; n_D^{25} = 1,43593; Mol.-Refr. 31,40. Für die NO_2-Gruppe folgt daraus 7,20, während ihre Konstante sonst 6,7 ist. Also ist die Konstitution der NO_2-Gruppe hier eine andere als z. B. im Nitromethan. Der minimalen Dissociationskraft entspricht die geringe DE. (<2,2). Ähnlich steht es um das $(NO_2)_2$. — 47. *Nitrosodimethylin.* Lagg. grünlichgelb, Λ_∞ = 95,0, DE. 53,3. — 48. *Methylaldoxim.* k_{25} <0,10 × 10^{-7}, löst wenig, die Lag. leitet wenig, DE. 3,4. Es wäre zu erwarten gewesen, daſs der Körper ein guter Ionisator ist.

XII. Ketone. 49. *Aceton.* Λ_∞ bei 25° 225, Temperaturkoeffizient ca. 1%. — 50. *Acetylaceton.* Λ_∞ bei 25° 81, bei 0° 57, Temperaturkoeffizient 1,7%. 50 dissociiert stärker und hat eine gröſsere DE. als 49. — 51. *Epichlorhydrin.* Während eine ziemlich groſse Wahrscheinlichkeit dafür bestand, daſs die Substanz schlecht

ionisiert, bildet sie gut leitende Lagg. Das Eigenleitvermögen ist klein. $k_0 = 0{,}39 \times 10^{-7}$, $k_{25} = 0{,}52 \times 10^{-7}$, Temperaturkoeffizient ca. 1,3%; $\Lambda_\infty = 66{,}8$, Temperaturkoeffizient 1,7—2,1%. Dem Normalsalz analoge Salze zeigen ähnliche Verhältnisse. Die Salze derselben Base zeigen etwa die gleichen Dissociationsgrade. Die Λ_∞-Werte sind auch hier additiv. Je komplexer das Kation ist, desto kleiner wird die Wanderungsgeschwindigkeit. Cl hat eine kleinere Wanderungsgeschwindigkeit als Br und Jod, die gleich schnell wandern. Der Sauerstoff in dem Ring scheint die dissociierende Kraft zu verursachen. Aus der dissociierenden Kraft schätzt Vf. die DE. auf ca. 26.

Vf. resumiert zum Schluſs. Λ_∞ steht, entgegen der Behauptung von DUTOIT und FRIDERICH, mit der Association bei keinem Körper in irgend welchem Zusammenhang, ebensowenig die dissociierende Kraft; ebensowenig die DE. und Λ_∞. Während das Normalsalz in W. ein Λ_∞ von 112 hat, schwanken die Werte für die untersuchten organischen Lösungsmittel zwischen 8 und 225; die Associationsfaktoren liegen zwischen 3,8 und 1, die DE. zwischen 10 und 82. Man darf aus dem Wert des Leitvermögens noch keinen Schluſs auf die Gröſse des Dissociationsgrades machen; vielmehr muſs man auch Λ_∞ oder die DE. kennen. Steigt man mit dem Lösungsmittel in einer homologen Reihe auf, so nehmen die Werte für Λ_∞ immer mehr ab. Bei gleichen Typen von Lösungsmitteln ist Λ_∞ in einem aromatischen kleiner als einem aliphatischen. Die Medien mit einer Aldehyd-, Keto- oder Cyangruppe zeigen die höchsten, die mit einer Amino- oder Carboxylgruppe die kleinsten Werte für Λ_∞. Die Anhäufung der Gruppen im selben Körper verringert Λ_∞. Da die DE. mit vielen anderen physikalischen Konstanten zusammenhängt, mit Λ_∞ aber nicht, so folgt daraus, daſs man Λ_∞ nicht mit den landläufigen Konstanten in Beziehung setzen kann. Die beobachteten Temperaturkoeffizienten schwanken zwischen 0,6 und 10%, sind aber stets positiv; die Abhängigkeit von der Konzentration wechselt. In aromatischen Körpern findet man gröſsere Koeffizienten als in den entsprechenden aliphatischen. Beim Aufsteigen in einer homologen Reihe nimmt der Wert meist zu. $\Lambda_\infty \times$ Temperaturkoeffizient ist ungefähr konstant, ca. 1,30. Diese Beziehung kann man zur Berechnung von Λ_∞ benutzen. Falls Lagg. ein und desselben Normalelektrolyten in verschiedenen Solvenzien den gleichen Dissociationsgrad besitzen, so repräsentiert das Prod. aus der DE. $\times$ Kubikwurzel der Verdünnung für all diese Lagg. praktisch einen konstanten Wert. (Z. f. physik. Ch. **54**. 129—230. 3/1. 1906. [Juli 1905.] Riga. Polytechn. Physiko-chem. Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Chablay, *Über die Hydrierungsbedingungen einiger Halogenderivate der Fettkohlenwasserstoffe durch die Metallammoniumverbindung. Darstellung der Äthylen- und Methankohlenwasserstoffe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1262; C. **1905**. II. 24.) Läſst man auf die Dihalogensubstitutionsprodd. der Methan-KW-stoffe Metallammoniumverbb. einwirken, so erhält man entweder die entsprechenden Äthylen-, oder die Methan-KW-stoffe, je nachdem ob es sich um Äthylen- oder Äthylidenderivate handelt. So liefert Äthylenchlorid in quantitativer Ausbeute *Äthylen*: $CH_2Cl \cdot CH_2Cl + 2NH_2Na = 2NaCl + C_2H_4 + 2NH_3$. In analoger Weise entsteht aus Propylen-, Pseudobutylen- und Isobutylenbromid *Propylen*, *Pseudobutylen* und *Isobutylen*, indessen in weniger guter Ausbeute, da hier eine Nebenrk. auftritt. Trimethylenbromid liefert pro Mol. $^1/_2$ Mol. *Trimethylen*. — Durch Einw. von Metallammoniumverbb. auf Methylen-, Äthyliden-, Propylidenchlorid und Chloracetol erhielt Vf. *Methan*, *Äthan* und *Propan* im Verhältnis von 0,5 Mol. Gas auf 1 Mol. Chlorid; gleichzeitig treten Nebenrkk. auf, welche zur B. von Äthylen-KW-stoffen führen. Die Trisubstitutionsprodd. der Formel $CH_3 \cdot CX_3$

dürften in gleicher Weise durch die Metallammoniumverbb. hydriert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 93—95. [8/1.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Maurícheau-Beaupré, *Über die Verbrennung des Acetylens durch Sauerstoff.* Vf. hat konstatiert, daſs die Verbrennungsprodd. der Acetylensauerstoffbrenner beträchtliche Mengen von Ozon und Stickstoffsauerstoffverbb. enthalten, die übrigens mit den Versuchsbedingungen schwanken. Die CO-Menge blieb, wie die Bestst. mit Hilfe des App. von LÉVY u. PÉCOUL ergaben, unter 1 : 100000. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 165—66. [15/1.*].) DÜSTERBEHN.

Louis Henry, *Beobachtungen in bezug auf die Gruppe* : *C(OH) der tertiären Alkohole.* Die tertiären Alkohole sind mit den Ätzalkalien R·OH vergleichbar u. können als Bindeglied zwischen der anorganischen und organischen Chemie dienen. Zur *Charakterisierung der tertiären Alkohole* sind vor allem 2 Körper geeignet, die Salzsäure und das Acetylchlorid. Das freie Alkali bildet mit HCl augenblicklich ein Salz, mit Acetylchlorid ein Chlorid und Essigsäure. In analoger Weise wird *Trimethylcarbinol* durch HCl-Gas brreits bei gewöhnlicher Temperatur äuſserst schnell esterifisiert und durch Acetylchlorid unter B. von Essigsäure in sein Chlorid, $(CH_3)_3CCl$, verwandelt. Eine weitere Analogie zwischen den Ätzalkalien und tertiären Alkoholen besteht in der Einw. der Alkalimetalle. Trimethylcarbinol läſst sich durch direkte Einw. von Na nur sehr schwierig in die Na-Verb. überführen, NaOH ist andererseits gegen Na völlig indifferent.

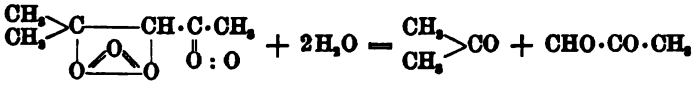
Durch die Anlagerung fremder Elemente oder Radikale an das C-Atom der : C(OH)-Gruppe wird die Natur des Hydroxyls tiefgehend verändert. Vf. erörtert den Einfluſs von H, Cl, CN und O. Hinsichtlich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 129—36. [15/1.*].) DÜSTERBEHN.

D. Ottolenghi, *Über das Ergosterin.* Das nach dem BÖMERschen Verf. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **98**. 38; C. **98**. I. 466) aus dem Fett des Mutterkornes gewonnene *Ergosterin* enthielt noch geringe Mengen eines ebenfalls unverseifbaren *Prod.*, weiſse, kleine Flocken, F. 60—61°, dessen Natur noch nicht festgestellt werden konnte. Das Ergosterin, aus A. u. Ä. glänzende Kriställchen bezw. Chlf. oder reinem Ä. lange dünne Nadeln, entspricht in seinem Verhalten und seinen Eigenschaften dem TANRETschen Ergosterin (Ann. Chim. Phys. **1890**. 289), schm. bei 150° und kristallisiert (ARTINI) monoklin. Über 100° erhitzt, färbt es sich stark und gibt mit H_2SO_4 und HNO_3 die von TANRET angegebenen Rkk., besitzt jedoch nach den Analysen und der kryoskopischen Molekulargewichtsbest. seines *Acetylderivates*, aus absolutem A. Blättchen, F. 165°, die Formel $C_{24}H_{40}O + H_2O$ oder weniger wahrscheinlich $C_{25}H_{42}O + H_2O$. Danach würde das Ergosterin, $[\alpha]_D^{15} = -89{,}5°$, entgegen TANRET, ein niederes Homologe des *Cholesterins* sein. — Vf. gibt noch folgende Rkk. zur Charakteristik der Cholesterine an: 1. Fügt man zu einer konz. Lsg. von Ergosterin in Chlf. das gleiche Vol. konz. H_2SO_4 (Rk. von SALKOWSKI) u. schüttelt dann, so teilt sich die Mischung in zwei Schichten, von denen die obere (Chlf.) hellgelb bis rot und die untere intensiv rotbraun mit grüner Fluoreszenz gefärbt ist. Unter denselben Bedingungen gibt Cholesterin und auch einige Phytosterine eine blutrote, unter Umständen auch blaurote Färbung des Chlf. — 2. Fügt man zur Chloroformlsg. des Ergosterins die Hälfte des Vol. konz. H_2SO_4, so färbt sich nach dem Schütteln H_2SO_4 und das Chlf. rot, nach Zusatz von 2 Tropfen von Acetanhydrid das letztere violett (Rk. von DENIGÈS).

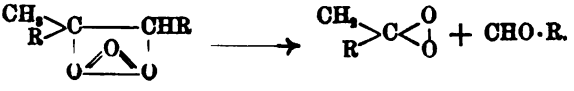
3. Gibt man zu einer Lsg. von Ergosterin in Acetanhydrid tropfenweise verd. H_2SO_4, so färbt sich die Fl. zuerst rot, dann violett und schlieſslich grün (LIEBERMANNsche Rk.). *Cholesterin* verhält sich ebenso. — 4. Fügt man zu einer Lsg. von

Ergosterin in Acetanhydrid überschüssiges Acetylchlorid und ein Stückchen $ZnCl_2$, so färbt sich die Fl. rosa, dann hellgrün und schließlich gelbbraun mit gelbgrüner Fluoreszenz. Beim Kochen geht dieser Farbenübergang sogleich vor sich (Rk. von TSCHUGAEW). Cholesterin reagiert nicht in der Kälte und gibt in der Wärme eine eosinartige Färbung. — 5. Fügt man zu einer Lsg. von Ergosterin in absolutem A. einige Tropfen einer Lsg. von δ-Methylfurfurol und das gleiche Vol. konz. H_2SO_4, so bildet sich an der Berührungsschicht der beiden Fll. ein roter Ring, und ebenso färbt sich nach dem Mischen und der Kühlung mit W. die ganze Fl. Im Spektroskop zeigt sich ein deutlicher Absorptionsstreifen im Grünblau (Rk. von NEUBERG und RAUCHWERGER). Ganz analog verhalten sich Cholesterine und Phytosterine. — 6. Gibt man zu 10 Tropfen einer Lsg. von Trichloressigs. (9 Tle. S. auf 1 Tl. W.) ca. 1 mg Ergosterin, so färbt sich die Fl. nach einer Stunde hellviolett und nach 12 Stunden mehr rot. Beim Kochen tritt sogleich die tiefere Färbung ein (Rk. von HIRSCHSOHN). — 7. Eine Spur Ergosterin auf dem Platinblech mit einem Tropfen HNO_3 angefeuchtet, hinterläßt beim Verdampfen einen gelben Fleck, der mit NH_3 sich rot färbt. — Die von TANRET für spezifisch gehaltenen Rkk. des Ergosterins kommen nach Vf. anscheinend auch anderen Cholesterinen und Phytosterinen zu, und unterscheiden sich diese Körper wohl nur durch die Intensität, mit der sie diese verschiedenen Farbenrkk. geben. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 697—705. 17/12.* 1905. Mailand. Agrikulturchem. Lab. Agrikulturschule). ROTH-Breslau.

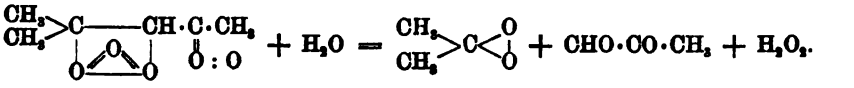
C. Harries, *Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen.* (I. Abhandlung.) In der Einleitung bespricht der Vf. Arbeiten der Autoren, die sich mit der Einw. des Ozons auf organ. Verbb. beschäftigt haben. Nach diesen kann Ozon KW-stoffe, wie Methan und Äthylen, ferner Alkohole unter B. von Aldehyden, SS. und H_2O_2 angreifen; bisweilen konnten auch peroxydartige, explosive Verbb. unbekannter Zus. isoliert werden, die sich mit W. in komplizierter Weise zu zersetzen scheinen. — Wie der Vf. in der folgenden Zusammenfassung seiner mit einer Reihe von Mitarbeitern ausgeführten Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1933. 2996. 3658; C. **1903**. II. 188. 932. 1311; Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 612. 839. 842. 845. 3431; C. **1904**. I. 924. 1043. 1044. 1045; II. 1112; Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1195. 1630; C. **1905**. I. 1244. 1529) zeigt, bilden außer *ungesättigten KW-stoffen* auch *ungesättigte Alkohole* Ozonide mit einem Molekül O_3, dagegen nehmen *ungesättigte Ketone, Aldehyde und einbasische SS.* 4 Atome O auf, indem sich 1 Mol. O_3 an die Doppelbindung C : C anlagert und das vierte O an das Carbonyl C : O tritt. Letztere Annahme findet ihre Bestätigung durch die Darst. des Peroxyds einer gesättigten Verb., des Önanthols. Für die Konstitution der Ozonide ungesättigter Carbonylverbb. mit 4 Atomen O läßt sich folgende Betrachtung verwerten. Die Spaltung einer solchen Verb., z. B. des Ozonids des Mesityloxyds durch W. würde nach dem früher gegebenen Schema in folgender Weise verlaufen:



Durch Einleiten von O_3 in Methylheptenon bei Ausschluß von W. wurde, wie dann allgemein bei Verbb. mit der Gruppierung $R\cdot(CH_3)C : C<$, die B. von Acetonsuperoxyd, bezw. den analogen Verbb. beobachtet. Es findet also hier eine Sprengung an der Ozonidgruppe statt:



Bei dieser Spaltung sollte kein H_2O_2 auftreten. Beim Mesityloxyd- u. Methylheptenonozonid ist indessen H_2O_2 nachgewiesen; seine B. ist auf das vierte, an Carbonyl gebundene O-Atom zurückzuführen:



Der bereits früher gegebenen Beschreibung der Eigenschaften der Ozonide ist noch ihre Spaltung durch Br und ihre Reduktion mit Al-Amalgam in äth. Lsg. zu SS., bezw. Aldehyden oder Ketonen beizufügen. — Im allgemeinen kann also O_3 auf organische Körper in zweierlei Weise wirken:

I. Das Molekül Ozon lagert sich als O_3 an; es entstehen Ozonide (z. B. bei ungesättigten Kohlenstoffbindungen).

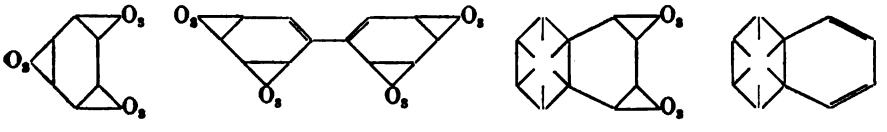
II. Das Molekül Ozon spaltet sich bei der Einw., es bilden sich labile Peroxyde (z. B. Anlagerung an die CO-Gruppe).

Der Vf. benutzt die von ihm gefundenen Tatsachen zur Erklärung des Rk.-Verlaufs älterer Unterss., wie der Oxydation des Äthylens durch O_3, der Überführung der Alkohole in Aldehyde. Nach Verss. des Vfs. hat das Äthylperoxyd (BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **92**. 895) weder die Zus. $(C_2H_5)_4O_3$, noch ist es ein Peroxyd, $(C_2H_5)_2O : O$, oder ein Ozonid, $(C_2H_5)O \cdot O_2$. — Ozonoxydation u. Autoxydation sind verschiedene Prozesse.

Sehr brauchbar hat sich die Ozonmethode für die Darst. schwer zugänglicher Präparate, z. B. des *Lävulinaldehyds*, sowie für Konstitutionsbestst., z. B. der *1-Phenylbutene*, erwiesen. Wie früher für die Maleïn- und Fumarsäure (HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1933; C. **1903**. II. 188) ist neuerdings von LANGFELD (Dissert. Berlin 1904) die Stereoisomerie der Croton- und der Isocrotonsäure (WISLICENUS, LIEBIGs Ann. **248**. 281) dadurch nachgewiesen worden, daſs beide SS. durch O_3 in Ggw. von W. in Glyoxalsäure u. Acetaldehyd zerfallen. In analoger Weise wurde auch die Stereoisomerie der Ölsäure u. der Elaidinsäure (s. u.) festgestellt. — Pulegon liefert in Chlf. ein Ozonid; bei der Oxydation in Ggw. von W. gibt das Pulegon statt des erwarteten Methylcyklohexandions und Acetons eine aldehydartige Verb., die an der Luft in Methyladipinsäure oder eine homologe S. übergeht. — Pinen nimmt in Chlf. reichlich Ozon auf; der Hauptbestandteil des hierbei gebildeten Ozonids scheint ein Prod. zu sein, daſs durch Aufspaltung des bicyklischen Pinenringes entstanden ist.

Für die Konstitutionsfrage des Benzols u. seiner Derivate ergibt sich aus den Verss. des Vfs., daſs die B. eines Benzoltriozonids (I.) für die KEKULÉsche u. gegen die centrische Formel des Benzols spricht. Ebenso kann aus dem Verhalten der Homologen des Benzols, sowie des Diphenyls, das ein Tetrazonid (II.) bildet, auf das Vorhandensein aliphatischer Doppelbindungen geschlossen werden. Das Naphtalin gibt ein Diozonid (III.), in welchem die beiden Moleküle O_3 an denselben Ring angelagert sind. Man könnte hiernach annehmen, daſs die Bindungsverhältnisse in den beiden Ringen des Naphtalins (vgl. dazu BAMBERGER, LIEBIGs Ann. **257**. 1; BAMBERGER, LANGFELD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1124) verschiedene sind, und dem Naphtalin die Struktur IV. zuschreiben. Es scheint zulässig, für die Benzol-

I. II. III. IV.



derivate, die Ozon addieren, eine Bindungsweise nach aliphatischer Struktur, für die gegen O_3 passiven die centrische Struktur des Kernes anzunehmen.

Bei den Verss. wurde zur Verminderung der Explosionsgefahr in CO_2-Atmosphäre gearbeitet. Als Lösungsmittel diente, soweit erforderlich, Chlf., aus dem bei längerer Einw. des O_3 geringe Mengen $COCl_2$ entstehen. Zur Reinigung können die Ozonide in wenig Essigester gelöst und mit niedrigsd. PAe. gefällt werden. Bezüglich der Apparatur, insbesondere des Ozonapparates sei auf das Original verwiesen.

Experimenteller Teil. I. Über die Ozonide sauerstoffhaltiger Substanzen. (Mit **Kurt Langfeld**.) Die Ozonide wurden durch Einleiten von O_3 in die sorgfältig getrockneten Substanzen unter starker Kühlung gewonnen. Die Operation erfordert für je 3 g durchschnittlich 2 Stunden. — Die meisten Ozonide sind in Ä., Bzl., Essigester u. Chlf. ll., in PAe. und Lg. wl. — *Allylalkoholozonid* (V.). Sirup, zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur; erleidet beim Kochen mit W. Aldehydspaltung; scheint bei der Dest. im Vakuum in ähnlicher Weise zu zerfallen. — *Sekundäres Methylheptenolozonid* (VI.). Öl; $D^{25,5}$. 1,0992; erleidet beim

V. $CH_2(O_3)—CH\cdot CH_2\cdot OH$ VI. $(CH_3)_2C(O_3)—CH\cdot(CH_2)_3\cdot CH(CH_3)\cdot OH$

Kochen mit W. Aldehydspaltung. — *Tertiäres Methylhexenol*, $C_7H_{14}O$, aus Allylaceton und Methylmagnesiumjodid erhalten, ist eine angenehm riechende Fl. vom Kp_{16}. 57°. — *Ozonid* (VII.). Fl., $D^{23,5}$. 1,0703; erleidet beim Kochen mit W. Aldehydspaltung. — *Tertiäres Dimethylheptenolozonid* (VIII.). $D^{23,5}$. 1,0603; spaltet

VII. $CH_2(O_3)—CH\cdot(CH_2)_3\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ VIII. $(CH_3)_2C(O_3)—CH\cdot(CH_2)_3\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$

sich beim Kochen mit W. in Aldehyd u. Aceton. — *Allylacetonozonid* (IX.). Sehr explosiver Sirup, D^{19}. 1,1814. Zerfällt beim Kochen mit W. in HCHO, Lävulinaldehyd und H_2O_2 (vgl. HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1933; C. **1903**. II. 188). — *Methylheptenonozonid* (X.). Die Ozonisation des Methylheptenons ergibt

IX. $CH_2(O_3)—CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(=O)\cdot CH_3$ X. $(CH_3)_2C(O_3)—CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(=O)\cdot CH_3$

einen von Acetonsuperoxyd durchsetzten Sirup; D^{19}. 1,138. — Bei 10-stdg. Ozonisieren von 10 g Methylheptenon und Kochen des Ozonids mit 20 ccm W. werden neben Acetonsuperoxyd 4—5 g *Lävulinaldehyd* erhalten. — Das *Citronellalozonid*, $C_{10}H_{18}O_5$, ist ein wenig explosiver Sirup, D^{21}. 1,0746; zerfällt bei der Dest. im Vakuum teilweise in den Aldehyd und O; bei der Spaltung mit W. scheint sich ein Ketonaldehyd, $C_9H_{16}O_2$, zu bilden. — Das *Citralozonid*, $C_{10}H_{16}O_5$, ist ein Sirup von D^{21}. 1,1486°; es zerfällt beim Erwärmen mit W. — Bei den beiden letzten Ozoniden zeigen die Molekulargewichtsbestst. grofse Abweichungen von der monomolekularen Formel. — Das *Isocrotonsäureozonid* (XI.) bildet einen gelblichen, äufserst explosiven Sirup, der beim Stehen unter O-Entw. Isocrotonsäure regeneriert und sich mit W. unter Zischen zers. — Durch 1-stdg. Ozonisieren einer Lsg. von 2 g *Isocrotonsäure* in W. wird die S. in *Acetaldehyd* und *Glyoxylsäure* gespalten:

$$CH_3\cdot CH:CH\cdot COOH + O_3 + H_2O = CH_3\cdot CHO + CHO\cdot COOH + H_2O_2,$$

und hiermit ihre Konstitution bewiesen. — Das *Önanthylperoxyd*, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CH(O:O)$, durch 2-stdg. Ozonisieren von 2 g Önanthol erhalten, ist ein in A., Ä., Bzl. und Eg. ll. Öl von Ozonidgeruch, D^0. 0,9081; n_D^0 = 1,4286; zers. sich mit W. in

Önanthol und H_2O_2, bildet beim Stehen unter Selbsterwärmung oder durch Einw. von NaOH Önanthylsäure, spaltet mit k., verd. H_2SO_4 Sauerstoff ab.

II. Über die Isomerie der Öl- und Elaidinsäure. (Mit **Carl Thieme**.) Der Beweis für die Stereoisomerie der Ölsäure und der Elaidinsäure, $CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, stützt sich bisher auf die Beobachtung, daſs sowohl aus der Dibromölsäure wie aus der Dibromelaidinsäure dieselbe Stearolsäure entsteht. Durch Vers. der Ozonide beider Säuren durch W., welche nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot \underset{\diagdown\, O_2 \,\diagup}{CH \cdot CH} \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH + 2H_2O =$$

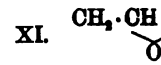
$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CHO + CHO \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH + 2H_2O_2,$$

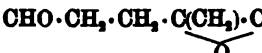
$$\text{resp. } CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH + COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH + 2H_2O$$

verläuft, haben die Vff. die Berechtigung der bisherigen Annahme nachgewiesen. — Die Lsg. von 5 g ölsaurem Na in 100 ccm W. wird ca. 4—5 Stdn. ozonisiert und im Vakuum eingedampft. Dem Destillat werden durch Ä. der *Nonylaldehyd*, $C_8H_{17} \cdot CHO$ (Walbaum und Stephan, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2502; C. **1900**. II. 860), und die *Pelargonsäure*, $C_8H_{17} \cdot COOH$, entzogen, die sich durch fraktionierte Dest. unter 15 mm Druck trennen lassen. Aus der rückständigen alkal. Lsg. wird durch Ansäuern mit verd. H_2SO_4 und Ausäthern die *Azelainsäure*, $COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ (F. 106°), erhalten. — *Semicarbazon des Nonylaldehyds*, $C_9H_{18} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Glänzende Blättchen (aus Methylalkohol); F. 84°. — Infolge der Schwerlöslichkeit und der Dissociation der Alkalisalze der Elaidinsäure mit W. kann der obige Vers. bei dieser S. nicht ausgeführt werden. — Das *Ozonid der Elaidinsäure* (s. Gleichung), bei 4—5-stdg. Ozonisieren der Lsg. von 5 g S. in 100 ccm Chlf. erhalten, ist eine gelatinöse M., die auf dem Platinbleche ohne Verpuffung abbrennt; beim Erhitzen mit W. gibt sie die H_2O_2-Probe, reduziert Fehlingsche Lsg., oxydiert KJ und entfärbt Indigo und $KMnO_4$-Lsg. — Das *Ozonid der Ölsäure* gleicht dem eben beschriebenen vollkommen. — 1—2 stdg. Kochen der Ozonide mit W. gibt ein Öl, aus dessen äth. Lsg. nach dem Durchschütteln mit $NaHCO_3$ und W. der Nonylaldehyd und die Pelargonsäure isoliert wurden. — *Pelargonsäure*. $Ca \cdot [CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COO]_2$. Pulver, F. 216°. — $Ag \cdot CH_3(CH_2)_7 \cdot COO$. Lichtempfindliches Pulver. — In dem durch Ansäuern der $NaHCO_3$-Lsg. und Ausäthern gewonnenen Pulver, welches einen schwach ranzigen Geruch besitzt und die Aldehydrkk. zeigt, wird der *Halbaldehyd der Azelainsäure* als *Semicarbazon*, $COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 163°, isoliert, und die Azelainsäure (F. 106,5°) nachgewiesen.

III. Über die Ermittlung der Konstitution einiger Kohlenwasserstoffe durch Ozon. (Mit **Hans Türk**.) Das *1,5-Hexadiëndiozonid*, $C_6H_{10}O_6$, wird bei 4—5-stdg. Einleiten von Ozon in die Chlf.-Lsg. des Diallyls, $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH : CH_2$, u. Verdampfen des Chlf. bei 20° als zähflüssiger, sehr explosiver Sirup erhalten. — Erwärmen des Ozonids mit W. auf dem Wasserbade und Eindampfen der Lsg. bei möglichst niederer Temperatur und Druck gibt einen mit Kristallen von Bernsteinsäure durchsetzten Sirup, der bei 55° unter 10 mm Druck dest. und die Eigenschaften des *Succinaldehyds* (Harries, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1488; C. **1901**. II. 186) zeigt. Die Rkk. beweisen die Konstitution des Diallyls. — Dem von Harries und Weil (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 845; C. **1904**. I. 1145) dargestellten KW-stoff C_9H_{16} wurde die Konstitution eines 2,6-Dimethylheptadiëns-(2,5), $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$, zugeschrieben, da sein Ozonid mit W. keinen Lävulinaldehyd abspaltete. Letztere Beobachtung hat sich als unrichtig erwiesen und hat ihren Grund in der ungleich gröſsen Widerstandsfähigkeit der beiden Ozonidgruppen. Dem KW-stoffe kommt nach den folgenden Verss. die Formel des 2,6-Dimethylheptadiëns-(2,6), $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$, zu.

Sein *Ozonid*, $C_9H_{16}O_6$, bei 8-stdg. Einleiten von O_3 in die Chlf.-Lsg. von 15 g des KW-stoffs erhalten, ist ein Sirup u. gibt beim Kochen mit W. den *Lävulinaldehyd*, der als Phenylmethyldihydropyrazin, $C_{11}H_{12}N_2$ (HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 45; C. **98**. I. 448) identifiziert wird. — Der mit W. unterschichtete KW-stoff geht beim Einleiten von O_3 in Lsg. Dieselbe gibt die H_2O_2-Probe u. die Aldehydrkk. und hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum einen sehr explosiven Sirup von der vermutlichen Zus. (XII.). — Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von Methylmagesiumjodid

XI. 

XII. 

(24 g Mg, 142 g CH_3J) mit 44 g Bernsteinsäureäthylester und 500 g absol. Ä. wird das *2,5-Dimethylhexandiol-(2,5)*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$, erhalten. Blätter aus PAe., F. 89°; in den meisten organ. Lösungsmitteln ll. — Die Eg.-Lsg. von 60 g Diol gibt mit 440 g Eg.-HBr das *2,5-Dimethylhexandibromid-(2,5)*, $(CH_3)_2CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)_2$; es schm. nach dem Umkristallisieren aus wenig Methylalkohol bei 71° und ist in den organ. Lösungsmitteln ll.; verwittert an der Luft unter HBr-Abgabe. — Durch $^3/_4$-stdg. Kochen des trocknen Dibromids mit der 5-fachen Menge Pyridin wird ein Öl gewonnen, aus dem sich bei starker Abkühlung Kristalle (s. u.) abscheiden. Den Hauptbestandteil des Öls bildet das bei —21° nicht erstarrende *2,5-Dimethylhexadiën-(1,5)*, $CH_2 : C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3) : CH_2$. Leicht bewegliche, unangenehm riechende Fl., Kp_{755}. 137°. Bei wiederholtem Destillieren sinkt der Kp. plötzlich auf 115—117°. Aus seinem Verhalten zu O_3 ergibt sich die Konstitution des KW-stoffes; gibt mit Eg-HBr das bei 71° schm. Dibromid. — Durch Einleiten von Ozon in den stark gekühlten KW-stoff wurde das *Ozonid*, $C_9H_{14}O_6$, als gelblicher, zähflüssiger, sehr explosiver Sirup erhalten, der sich beim Stehen unter Formaldehydbildung zers. — Bei der Einw. von O_3 auf den über W. geschichteten KW-stoff entsteht unter Formaldehydbildung eine Lsg., in der H_2O_2 und *Acetonylaceton* als Diphenylhydrazon nachgewiesen werden. — Die aus dem Rohöl abgeschiedenen Kristalle (s. oben) sind ein isomerer *KW-stoff*, C_9H_{14}, der bei ca. —5° schm. und bei 142° sd. An der Luft oxydiert er sich leicht zu der Verb. $C_9H_{14}O_2$ (?) und gibt mit Eg.-HBr ein nicht erstarrendes Öl von der Zus. $C_9H_{15}Br$, das Br in Eg. und $KMnO_4$ entfärbt.

IV. Über Ozonide der aromatischen Kohlenwasserstoffe. (Mit **Valentin Weiss**.) Durch Einwirkung von O_3 auf Toluol bei 0° entsteht nach RENARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 651) das Ozotoluol, $C_7H_8O_6$, das dem RENARDschen Benzoltriozonid sehr ähnlich ist, und sich bei 8—10° zersetzt. Bei der Wiederholung des Vers. erhielten die Vff. eine *Verb.* $C_7H_8O_7$, welche die Eigenschaften des RENARDschen Ozotoluols besaß, aber bereits ein Zersetzungsprod. des *Toluoltriozonids* war. Dieses scheint sich bei —21° aus Toluol und Ozon zu bilden, ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht haltbar und explodiert sehr heftig. Die beim Kochen des RENARDschen Ozotoluols mit W. erhaltene Lsg. scheint *Methylglyoxal* und *Glyoxal* zu enthalten. — Das *m-Xylolozonid* ist nur bei sehr niederer Temperatur existenzfähig; die bei 0° bereitete Substanz ist ein Zersetzungsprod. — Das *Mesitylenozonid*, $C_6H_3(CH_3)_3(O_3)_3$, ist eine gelatinöse M., die noch feucht bei Zimmertemperatur explodiert. Nach mehrstündigem Stehen des Ozonids mit W. bei 0° und nachfolgendem Aufkochen konnte aus der Lsg. durch Semicarbazidchlorhydrat und K-Acetat das *Methylglyoxyldisemicarbazon* (F. 255—257°) isoliert werden. — Durch Einleiten von O_3 in die Chlf.-Lsg. von Naphtalin und Waschen des beim Verdunsten des Chlf. verbleibenden glasigen Rückstandes mit Ä. wurde das *Naphtalindiozonid* (III.) in sehr explosiven Kristallen erhalten. In der durch Zers. des Ozonids mit W. gewonnenen Lsg. wurde der *Phtaldialdehyd*

(Thiele, WINTER, LIEBIGs Ann. **311**. 360; C. **1900**. II. 376) neben Phtalsäure nachgewiesen. — Phenanthren gab, in der beim Naphtalin angegebenen Weise mit O_3 behandelt, die sehr explosiven Kristalle des *Phenanthrendiozonids*, $C_{14}H_{10}O_6$. — Das *Diphenyltetraozonid* (II.) ist eine farblose, kristallinische M., die beim Erhitzen stark explodiert.

Anhang. Über das Äthylperoxyd von BERTHELOT. Durch mehrstündiges Einleiten von O_3 in stark gekühlten, absol. trockenen Ä. bei Ggw. von CO_2, Abdampfen des überschüssigen Ä. im Vakuum u. Dest. des Rückstandes bei 20 mm Druck ging bei 40—50° das Äthylperoxyd als farblose, zähflüssige M. über, die bei starker Abkühlung Kristalle ausschied und gelegentlich bei Zutritt der Luft sehr heftig explodierte. Sie zeigte einen sehr niedrigen C-Gehalt [15,28—25,65%; nach BERTHELOTs Formel $(C_2H_6)_4O_3$, C = 58,54%]. Auf dem Platinbleche verpufft sie, gibt beim Kochen mit W. Acetaldehyd und H_2O_2, mit kons. KOH Ozongeruch. (LIEBIGs Ann. **343**. 311—75. 19/1. 1906. [24/10.] 1905. Kiel. Chem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

Hans und Astrid Euler, *Nachtrag zur Mitteilung über Formaldehyd und Formiatbildung*. (Vgl. C. **1905**. II. 883.) Gegenüber der Kritik, welche AUERBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2833; C. **1905**. II. 1083) an den Verss. der Vff. geübt hat, teilen die Vff. jetzt mit, daſs sie neuerdings die Formaldehyd-Lagg. auch nach der von FRESENIUS und GRÜNHUT (Z. f. anal. Ch. **44**. 13; C. **1905**. I. 630) empfohlenen ROMIJNschen Methode analysiert und dabei Werte erhalten haben, welche mit den durch Gefrierpunktserniedrigung gefundenen innerhalb 1% übereinstimmten.

Nach den vorläufigen Verss. der Vff. war die Stärke (Dissociationskonstante des *Formaldehyds* als Säure) zu 1×10^{-14} bei 0° angegeben worden. Aus den jetzt mitgeteilten neueren Versuchsresultaten ergibt sich dieser Wert zu $1{,}4 \times 10^{-14}$ bei 0°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 36—39. 27/1. 1906. [11/12. 1905.].) PRAGER.

Hans und Astrid Euler, *Zur Kenntnis der Zuckerbildung aus Formaldehyd*. Basen wirken bekanntlich auf *Formaldehyd* teils formiatbildend, teils zuckerbildend. Die Formiatbildung haben die Vff. bereits früher quantitativ untersucht (s. C. **1905**. II. 883); neuerdings wurden nun die Konzentrationsbedingungen und Grenzen für die Zuckerbildung ermittelt. Im Anschluſs an ältere Verss. von LOEW wurde geprüft, wie sich 4%ig. (1,33-n.) Formaldehydlsg. bei 100° gegen Kalk verhält. Es stellte sich heraus, daſs unter diesen Verhältnissen Kalk in Mengen, welche 0,04-n. bis 0,14-n. Lsgg. entsprechen, ebensowenig wie der schlecht kondensierende Baryt in eben denselben Konzentrationen Zuckerbildung hervorruft; Kalk u. Baryt führen nämlich unter diesen Bedingungen diejenige Menge Formaldehyd, welche überhaupt in Rk. tritt, ausschlieſslich in Formiat und in Methylalkohol über. Dagegen tritt bei Überschuſs von Kalk in 4%ig. Formaldehydlsg. Kondensation in wenigen Min. ein. Aus den Resultaten einer Reihe von Vorverss. mit verschiedenen Basen folgerten die Vff., daſs es bei geeigneter Konzentration des Aldehyds gelingen würde, durch jede gel. Base Zuckerkondensation herbeizuführen; es braucht nämlich für schlecht kondensierende Basen die Konzentration des Formaldehyds im Verhältnis zur Konzentration der Base nur hinreichend klein zu sein. Das Gebiet der geeignetsten Basenkonzentrationen wird dadurch bestimmt, daſs einerseits zu geringe Mengen der Basen zur Sättigung der Ameisensäure verbraucht werden, ehe es überhaupt zur Verzuckerung kommt; andererseits führen groſse Mengen der Basen einen ungünstig groſsen Anteil des Formaldehyds in Formiat über.

Für die Einw. von Soda auf Formaldehyd, welche im Original tabellarisch dargestellt wird, kommen die Vff. zu folgendem Resultat: 1. Die Konzentration des Formaldehyds beim Eintritt der Verzuckerung ist von den Anfangskonzentrationen

des Formaldehyds und der Soda direkt abhängig, indem Zuckerbildung immer erst nach Umsatz einer gewissen Menge Formaldehyd in Formiat und Methylalkohol beobachtet werden kann. 2. Die absol. Konzentration, wo Zuckerbildung zuerst beobachtet werden kann, wächst mit der Anfangskonzentration, und zwar in konz. Lagg. viel langsamer als diese, aber in größeren Verdünnungen (von 0,3-n. an) mit angenäherter Proportionalität. 3. Am geeignetsten für die Kondensation ist eine Sodakonzentration von etwas weniger als der Hälfte der Aldehydkonzentration; eine Steigerung der Sodamenge bei unveränderter Aldehydkonzentration begünstigt die Formiatbildung besonders bemerkbar in konz. Lagg.

Um die Zerstörung des gebildeten Zuckers durch das vorhandene Alkali zu vermeiden und die Zuckerbildung quantitativ verfolgen zu können, führten die Vff. eine Versuchsreihe mit Calciumcarbonat als Kondensationsmittel durch. Es zeigte sich, daß in der ersten Hälfte der Reaktionszeit der Formaldehyd langsam, in der zweiten Hälfte sehr rasch verbraucht wird; es ist also zu schließen, daß die Kondensation des Formaldehyds zu Zucker in mehreren Einzelrkk. vor sich geht; Vff. konnten als primäres Kondensationsprod. in der Tat *Glykolaldehyd* nachweisen (s. das folgende Ref.); aus den primären Prodd. (Glykolaldehyd und ev. Triosen) werden dann höhere Zucker (Pentosen) gebildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 39 bis 45. 27/1. 1906. [11/12. 1905.].) PRAGER.

Hans und **Astrid Euler**, *Über die Bildung von i-Arabinoketose aus Formaldehyd.* Die bei der Kondensation von *Formaldehyd* mittels Calciumcarbonats entstehenden Prodd. lassen sich besser charakterisieren, als diejenigen der LOEWschen Formaldehydkondensation mittels Kalks. Kocht man 1 Liter 2%ig. *Formaldehydlösung* mit 10 g $CaCO_3$ unter Rückfluß bis zum Verschwinden des Formaldehyds, so erhält man als Reaktionsprodd. außer Calciumformiat einen Sirup, aus welchem sich mittels Phenylhydrazins *i-Arabinosazon*, $C_{17}H_{20}O_3N_4$ (gelbe Kristalle, F. 166° unkorr., sll. in A., schwerer in Bzl., wl. in W., Ä., unl. in Lg.), abscheiden läßt. Der diesem Osazon entsprechende Zucker dürfte *i-Arabinoketose* sein; hierfür führen die Vff. folgende Beweismomente an: Das Kondensationsprod. des Formaldehyds gibt die NEUBERGsche Resorcinprobe auf Ketosen sehr deutlich; es tritt der Hauptmasse nach mit Methylphenylhydrazin leicht in Rk.; es liefert bei der Oxydation mit Brom Trioxybuttersäure, bei der Oxydation mit HNO_3 Trioxybuttersäure u. etwas Oxalsäure, aber keine Trioxyglutarsäure. — Außer dem i-Arabinosazon ließ sich in geringer Menge ein *Hexosazon*, $C_{18}H_{22}O_4N_4$ (F. 140—142° unkorr., sll. in Bzl., ll. in Ä., unl. in PAe.) isolieren, welches noch nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Wird der Kondensationsvers. mit $CaCO_3$ unterbrochen, kurz bevor die Hälfte des Formaldehyds umgesetzt ist, so enthält die Lsg. zwar wenig reduzierende Substanzen, welche aber größtenteils schon in der Kälte auf FEHLINGsche Lsg. einwirken. Der durch Eindunsten gewonnene Sirup lieferte (neben Methylen- u. Trioxymethylenhydrazonen) kleine Mengen von Glykolosazon, $C_{14}H_{14}N_4$, und *Glykolaldehydphenylhydrazon*, $C_8H_{10}ON_2$, farblose Schuppen, F. ca. 162°, sll. in W., A., Ä. Die Anwesenheit von *Glykolaldehyd* ist somit festgestellt. Auch wurde *Dioxyaceton* in Form seines Methylphenylosazons isoliert. Dagegen konnte Glycerinaldehyd bisher nicht aufgefunden werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 45—51. 27/1. 1906. [11/12. 1905.] Stockholm. Högskola.) PRAGER.

Francis Ernest Francis, *Die Einwirkung von Stickstoffsulfid auf organische Substanzen. IV. Teil.* (J. Chem. Soc. London **87**. 1836—40. Dez. 1905. Bristol. Univ. College. — C. **1906**. I. 226.) POSNER.

John Joseph Sudborough und **David James Roberts**, *Esterifizierungskonstanten substituierter Akrylsäuren.* (J. Chem. Soc. London **87**. 1840—54. Dez. 1905. Aberystwyth. Univ. College of Wales. — C. **1906**. I. 1220.) POSNER.

Douglas Anderson Bewaek und **Arthur Lapworth**, *Hydrisinohaloide aus der Oxalsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 226.) *Phenylhydrisinobrommethylencarbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot COOC_2H_5$. Reines, kristallinisches Phenyldiazoniumsulfat wird in eiskaltem W. gel. und nach u. nach mit 1 Mol. α-Bromacetessigester versetzt, der mit $1^1/_2$ Mol. Natriumacetat in ca. 20 Tln. A. gel. ist. Nach 5 Stdn. wird in W. gegossen. Entsteht weniger gut und neben der entsprechenden, im Kern p-bromierten Verb. aus Phenylazoacetessigester in Eg. mit Natriumacetat und Brom. Kristalle aus A., ll. in A., Eg., Bzl., Chlf., zwl. in k. Ä. Citronengelbe, sechsseitige Platten oder Oktaeder. F. 83 bis 84°, l. in H_2SO_4 mit grünlich-violetter Farbe. Alle Verss., das Brom dieser Verb. durch andere Gruppen zu ersetzen, mißlangen. Bei der Einw. von Alkali entstehen die später beschriebenen Dihydrotetrazonderivate. *Phenylhydrisinochlormethylencarbonsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot COOC_2H_5$. Entsteht analog. Gelbe Rhomboeder oder durchsichtige Platten aus Alkohol. F. 70—71°, ll. in Chloroform, Bzl., A. u. Eg. *p-Bromphenylhydrisinobrommethylencarbonsäureäthylester*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot COOC_2H_5$. Aus p-Bromphenylazoacetessigester in Eg. mit Brom oder als Nebenprod. bei der Bromierung von Phenylazoacetessigester (s. oben). Gelbe Nadeln aus A. F. 146—147°, sll. in Bzl., Chlf., Ä., Eg., swl. in k. A., swl. in PAe. *p-Bromphenylhydrisinochlormethylencarbonsäureäthylester*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot COOC_2H_5$. Aus p-Bromphenyldiazoniumsalz und α-Chloracetessigester oder durch Chlorierung von p-Bromphenylazoacetessigester in Eg. Gelbe Kristalle aus A. F. 158—159°. *p-Chlorphenylhydrisinobrommethylencarbonsäureäthylester*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot COOC_2H_5$. Aus p-Chlorphenylazoacetessigester und Brom. Gelbe Nadeln aus A. F. 130—131°. *p-Chlorphenylhydrisinochlormethylencarbonsäureäthylester*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot COOC_2H_5$. Als Nebenprod. bei der Chlorierung von Phenylazoacetessigester. Gelbe Nadeln oder dünne, lange Platten aus PAe. F. 145—146°. *m-Nitrophenylhydrisinobrommethylencarbonsäureäthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot COOC_2H_5$. Aus m-Nitrophenylazoacetessigester u. Natriumacetat in Eg. mit Brom. Orangegelbe Kristalle aus Eg. F. 144—145°, swl. in den meisten Lösungsmitteln. *m-Nitrophenylhydrisinochlormethylencarbonsäureäthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot COOC_2H_5$. Kristalle aus A. F. 152—153°. *p-Nitrophenylhydrisinochlormethylencarbonsäureäthylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot COOC_2H_5$. Körner oder Nadeln aus A. oder Eg. F. 197—198°, sll. in h. A., Eg. u. Bzl. *p-Tolylhydrisinobrommethylencarbonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot COOC_2H_5$. Entsteht analog nach beiden vorher erwähnten Methoden. Hellgelbe Platten aus A. Nadeln aus Eg. F. 90—91°. *p-Tolylhydrisinochlormethylencarbonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CCl \cdot COOC_2H_5$. Hellgelbe Nadeln aus PAe. F. 99—100°.

Phenylhydrisinoaminomethylencarbonsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot COOC_2H_5$. 2 g der fein verteilten Halogenverb. werden mit 10 ccm NH_3 (D. 0,880) verrieben. Hellgelbe Nadeln aus A. F. 128°, ll. in Eg., A., Chlf., wl. in Ä. u. Bzl., swl. in PAe., l. in konz. HCl, wird beim Verdünnen wieder gefällt. Kristallinische Salze konnten nicht erhalten werden. H_2SO_4 l. mit olivgrüner Farbe. Läßt man den Ester mit konz. NH_3 24 Stdn. stehen, so entsteht *Phenylhydrisinoaminomethylencarbonsäureamid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbe Oktaeder oder Rhomben aus A. F. 160—161°, ll. in A. und Eg., weniger in Bzl., Ä., Chlf. H_2SO_4 gibt eine blaue Lsg., die bei Zusatz von HNO_3 olivgrün wird. *p-Tolylhydrisinoaminomethylencarbonsäureäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot COOC_2H_5$. Entsteht analog. Gelbe Nadeln aus A. H_2SO_4 gibt intensiv grüne Lsg. *p-Tolylhydrisino-*

aminomethylencarbonsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CONH_2$. Lange, fast farblose Platten. F. 171—172°. *p-Chlorphenylhydrisinoaminomethylencarbonsäureester*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot COOC_2H_5$. Fast farblose Nadeln aus A. F. 144—145°, zwl. in den meisten Lösungsmitteln.

Phenylhydrisinoaminomethylencarbonsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot COOH$, wird erhalten, wenn man 10 g des Esters mit 50 %ig. KOH-Lsg. zu einer steifen Paste verreibt, durch Zusatz von A. etwas verflüssigt. Nach 1 Minute wird W. (40 ccm) zugesetzt filtriert u. vorsichtig mit HCl angesäuert. Nadeln aus Aceton. Zersetzt sich bei 145—146°. Aus einem Gemisch von Essigester und Eg. kristallinische, Eg-haltige Platten. F. 130° unter Zers.

Diphenyldihydrotetrasindicarbonsäurediäthylester (I.). Aus Phenylhydrisinobrommethylencarbonsäureester (5 g) beim Lösen in 25 ccm w. A. und Versetzen mit

I. $C_2H_5OOC \cdot C{<}^{N-N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5) \cdot N}{>}C \cdot COOC_2H_5$ II. $CH{<}^{N \cdot N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5) \cdot N}{>}C \cdot COOH$

25 ccm W. und überschüssiger starker Sodalsg. Tiefrote Nadeln oder Platten mit blauem Metallglanz aus Essigester. F. 145—146°. Beim Verseifen dieses Esters durch Kochen mit methylalkoh. KOH entsteht *Diphenyldihydrotetrasincarbonsäure* (II.), zwl. in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte, zll. in h. A. Zersetzt sich beim Umkristallisieren leicht. F. 206—207° unter Zers. *Di-p-Tolylhydrotetrasindicarbonsäurediäthylester* (III.).

III. $C_2H_5OOC \cdot C{<}^{N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)}_{N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N}{>}C \cdot COOC_2H_5$

Entsteht analog durch Einw. von verd. Alkali auf eine k., alkoh. Lsg. von p-Tolylhydrisinobrommethylencarbonsäureester. Rhombische Platten aus Essigester. F. 158—159°. (J. Chem. Soc. London **87**. 1854—69. Dez. 1905. New-Cross. Goldsmiths College.) Posner.

Eug. Roux, *Über die Rückbildung und Zusammensetzung anderer natürlicher Stärkearten, als Kartoffelstärke.* (Vgl. Maquenne und Roux, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1303; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 723; C. **1905**. II. 121. 314.) Die in gleicher Richtung mit der Mais-, Weizen-, Reis-, Erbsen- und Maniocstärke ausgeführten Unterss. ergaben, daſs alle diese natürlichen Stärkearten, ebenso wie die früher untersuchte Kartoffelstärke, im wesentlichen aus *Amylose* bestehen u. nahezu die gleiche Menge dieser Substanz enthalten. Da sie sämtlich die Eigenschaft besitzen, mit sd. W. Kleister zu bilden, so enthalten sie aufserdem auch *Amylopektin*. Alle bis jetzt bei der Kartoffelstärke gemachten Beobachtungen gelten auch für die übrigen natürlichen Stärkearten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 95—97. [8/1.*].) Düsterbehn.

L. Maquenne und **Eug. Roux**, *Einfluſs der Reaktion des Mediums auf die Aktivität der Amylase und die Zusammensetzung der saccharifizierten Stärke.* I. Bekanntlich begünstigt der Zusatz von S. zum Stärkekleister anfänglich die Verzuckerung durch Diastase, um sie dann bei weiterem Zusatz zu verlangsamen und zu hemmen. Über den Grad der Acidität oder Alkalinität des Gemenges zur Erreichung der maximalen Verzuckerungsgeschwindigkeit ist man jedoch noch ganz im Unklaren, und die Unterss. der Vff. bezwecken, diese Frage zu lösen. Sämtliche untersuchten Stärkearten, sowie Malzextrakte besitzen eine alkal. Rk., die für 1 g gequollene Stärke in 50 ccm W. 2 Tropfen (bei Weizen, Mais, Erbse) bis zu 30 Tropfen (käuflicher Reis) einer $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 entspricht. Die Mengen entsprechen, bezw. 9,8 mg und 147 mg H_2SO_4 für einen Liter 2 %ig. Stärkelsg. Die alkal. Rk. der Stärke ist zum gröſsten Teil auf den während seiner Zubereitung

absorbierten Kalk zurückzuführen. Eine Probe von Reisstärke enthielt 0,96 % Mineralsubstanzen im n. Zustande, nach der Entkalkung nur unwägbare Spuren, um nach Eintauchen ins gewöhnliche W. wieder 0,1 % zu gewinnen, was einer Alkalinität von 5 Tropfen einer $^1/_{10}$-n. S. pro Gramm entspricht. Im allgemeinen werden die durch H_2SO_4 genau neutralisierten Stärkearten schneller saccharifiziert wie die normalen; nach vorsichtigem Zusatz der S. nimmt die Geschwindigkeit der Saccharifikation rapid zu, um nachzulassen, wenn man sich dem Punkt nähert, wo das Gemenge Kleister—Malz gegen Heliantin genau neutral wird. Bei saurer Rk. hört die Verzuckerung auf. Wie die Verss. zeigen, erhält man das Optimum der Geschwindigkeit, wenn man zuerst die Stärke neutralisiert, dann zu dem Malz $^1/_3$ oder $^2/_5$ derjenigen $^1/_{10}$-n. H_2SO_4-Menge zufügt, die diesen vollständig neutralisieren würde. Als Indikator wurde stets Heliantin angewendet. Statt H_2SO_4 kann HCl, nicht aber Essigsäure benutzt werden. II. Vergleichende Verss. (bei gleicher Temperatur und Stärkekonzentration) mit gewöhnlichem, und entsprechend den obigen Befunden mit S. „aktiviertem" Malz ergaben, daſs die durch Malzwrkg. gebildete Menge Maltose im Verhältnis zur Stärke im letzteren Falle viel bedeutender war, bis 92 gegen ca. 80 auf 100 Stärke. Am besten läſst sich diese Tatsache durch die Annahme erklären, daſs die natürliche Stärke als wesentlichsten Bestandteil Maltose enthält, während die sie begleitenden Körper, wie Amylopektin, nur in relativ geringer Menge darin vorhanden sind, falls das Amylopektin nicht eine Maltose enthaltende komplexe Verb. ist, die durch die aktivierte Diastase zers. wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 124—29. [15/1.*].) ROna.

N. Menschutkin, *Über den Einfluſs von Katalysatoren auf die Bildung von Aniliden. Zweite Mitteilung.* In der ersten Mitteilung (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 343; C. **1903**. II. 324) hatte Vf. festgestellt, daſs die Halogenwasserstoffsäuren die Anilidbildung im allgemeinen sehr stark beschleunigen. Seine damalige Arbeitsweise gestattete ihm aber nicht, diesen beschleunigenden Einfluſs zahlenmäſsig auszudrücken. Um dieses nachzuholen, stellte er neue Verss. nach dem von H. GOLDSCHMIDT u. WACHS (Z. f. physik. Ch. **24**. 353; C. **97**. II. 1146) ausgearbeiteten Verf.: Normale Lsgg. der Essigsäure in den betreffenden Anilinen werden mit molekularen Mengen entsprechender Anilinsalze der Halogenwasserstoffsäuren versetzt, das Ganze auf 182° erwärmt (in Dämpfe des p-Bromtoluols eingetragen) und der Verlauf der Acetylierung durch Titration [mit $Ba(OH_2)$-Lsg.] verfolgt. In dieser Art und Weise wurde die Acetylierungsgeschwindigkeit des *Anilins*, des *o-, p- und m-Toluidins* und des *m- und p-Xylidins* in Ggw. verschiedener Mengen von HCl, HBr u. HJ und auch in Abwesenheit derselben bestimmt. Dabei stellte es sich heraus, daſs in Ggw. der genannten Katalysatoren obige Rk. monomolekular, in deren Abwesenheit aber bimolekular verläuft. Die beschleunigende Wrkg. der Katalysatoren war direkt proportional ihrer Menge. Dabei beschleunigte am stärksten HJ, am schwächsten HCl. Bei Homologen des Anilins war die relative Stellung der Methylgruppen insofern von Bedeutung für die Gröſse ihrer Acetylierungsgeschwindigkeiten, als die Orthosubstituenten dieselbe verminderten, dagegen die p- und m-Substituenten stark vergröſserten. (Iswiestja d. Petersburger Polytechn. Inst. 1905. **4**. 181—90. 14/1.; Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

A. Angeli und **V. Castellana**, *Über einige Stickstoffverbindungen.* Nach den Untersuchungen von ANGELI und Mitarbeitern (vergl. ANGELI, Reale Accad. dei Lincei [5] **5**. 83; C. **1905**. II. 602) besitzen *Nitrosophenylhydroxylamin*, $C_6H_5N(NO)(OH)$, und das *Phenylnitramin* (*Diazobenzolsäure*) $C_6N_5NHNO_2$ in ihren Salzen die Struktur $C_6H_5N(:O):N(OH)$ bezw. $C_6H_5N:N(:O)(OH)$, verschieden je nach der Stellung, die der O in ihrem gemeinsamen Ausgangsprodukt, dem Diazobenzolhydrat $C_6H_5N:NOH$, einnimmt. Da nun der Diazobenzolsäure

auch die Formel $C_6H_5\overset{O}{\diagdown\!\diagup}N—NOH$ zugeschrieben wird, so versuchten Vff., behufs Aufklärung der Konstitution gemischte asymm. arom. Azoxyverbb. $R(N_2O)R^1$ darzustellen. Diese müßten nur in einer Form existieren, wenn die ringförmige Bindung der N_2O-Gruppe berechtigt, dagegen in zwei verschiedenen Formen, wenn sie dem Nitrosophenylhydroxylamin und der Diazobenzolsäure entsprechen sollten. Durch Kondensation von Nitrobenzol und Anilin erhielten Vff. neben dem *Azoxybenzol* ein braunrotes *Öl*, das FEHLINGsche Lsg. nicht reduziert, durch HCl in Anilin und Nitrobenzol gespalten wird und wahrscheinlich ein *Kondensationsprodukt* von Nitrobenzol mit Anilin der Formel $C_6H_5N(:O)(OH)NHC_6H_5$ darstellt. BAMBERGER schreibt auch den Kondensationsprodukten von Aldehyden mit Hydroxylamin die ringartige Formel, z. B $C_6H_5CH\overset{O}{\diagdown\!\diagup}NC_6H_5$ zu, doch ist eine derartige Verbindung wohl nach der SCHIFFschen Formel als $C_6H_5CH:NC_6H_4(OH)$ aufzufassen. Denn sie addiert 1 Mol. Phenylisocyanat unter B. eines *Prod.*, F. 170°, ohne daß eine intramolekulare Umlagerung anzunehmen wäre. Denn auch das Phenylhydroxylamin vereinigt sich mit 1 Mol. Phenylisocyanat unter B. einer *Verb.*, F. 126°, l. in Alkali, in der Wärme FEHLINGsche Lsg. reduzierend, wobei Geruch nach Nitrosobenzol auftritt, ohne daß eine Umwandlung des C_6H_5NHOH in $C_6H_4(NH_2)(OH)$ stattfindet. Vff. teilen diese Unterss. mit allem Vorbehalt mit. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14. II. 657—660. 17/12.* 1905. Palermo Chem. pharm. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Léo Vignon, *Diazoverbindungen der Diamine* (*Phenylendiamin, Benzidin*). Die Darst. der Diazoaminoverbb., $C_6H_5\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, durch Einw. der Diazoverbb. des m- und p-Phenylendiamins auf Anilin gelang nicht. Um eine Umlagerung in die Diazoaminoverbb., $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_5$, zu erzielen, ließ Vf. eine 0° k. Diazobenzolchloridlsg. aus 5,16 g Anilin, 5,0 g 85%ig. $NaNO_2$, 12,5 g HCl von 22° Bé. und 50 g W. in eine Lsg. von 8 g K_2CO_3 und 3 g Phenylendiamin in 200 g A. einfließen. Hierbei lieferte o-Phenylendiamin einen festen, teerigen Körper, welcher sich augenblicklich zers. Der Ersatz des K_2CO_3 durch Na-Acetat verbesserte das Resultat etwas, ohne aber zu einem analysierbaren Körper zu führen. m-Phenylendiamin lieferte in Ggw. von Na-Acetat *Chrysoidin*, rotgelbe Kristalle aus W., F. 115—116°, welche aus dem intermediär gebildeten Diazoaminokörper gemäß der Gleichung:

$$C_6H_4(NH\cdot N_2\cdot C_6H_5)_2 + H_2O = C_6H_5\cdot N_2\cdot C_6H_3(NH_2)_2 + C_6H_5OH + N_2$$

entstanden waren. p-Phenylendiamin ließ sich mit Diazobenzolchlorid nicht kuppeln.

Befinden sich die beiden NH_2-Gruppen eines Diamins an ein und demselben Benzolkern, so lassen sie sich überhaupt nicht diazotieren (o-Phenylendiamin), bezw. bilden sehr unbeständige Diazoverbb. (m- und p-Derivate), welche zu gewissen Kuppelungen, insbesondere zur B. von Diazoaminoverbb. nicht befähigt sind. Dagegen verläuft die Diazotierung der beiden NH_2-Gruppen wie bei den Monaminen, wenn sie, wie beim Benzidin, an verschiedenen Benzolkernen haften. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 159—61. [15/1.*].) DÜSTERBEHN.

P. Farup, *Die Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion von Azobenzol.* Zwischen der „maximalen Stromstärke", bei der sichtbare H_2-Entw. beginnt oder aufhört, und der Konzentration hatte sich bei der elektrolytischen Reduktion von Nitro- u. Azokörpern in alkal. alkoh. Lsg. die Beziehung ergeben $I_m = KC^{3/2}$, wo K eine Konstante ist. Vf. bestimmt den Einfluß der Rührung; er arbeitet mit

2 Lösungsmitteln: 1000 ccm 96%ig. A. + 100 oder 200 ccm 8%ig. wss. NaOH-Lsg. Anfangs wanderte stets W. endosmotisch zur Azobenzollsg. an der Kathode. Dann wurde der Fehler durch eine komplisierte Versuchsanordnung mit rotierender Kathode (s. Fig. im Original) eliminiert. Die Versuchstemperatur ist 95°. Oxydation des durch Reduktion gebildeten Hydrazobenzols wird durch Arbeiten in einer H_2-Atmosphäre verhindert. Der elektrolytisch entwickelte H_2 wird aus dem abgeschiedenen Ag eines Ag-Voltameters berechnet; die Differenz zwischen dem gefundenen u. berechneten gibt die Menge reduzierten Azobenzols an. Bei konstant gehaltener und kleiner Tourenzahl ist die Reduktionsgeschwindigkeit für mäfsig kons. Lsgg. (0,025—0,07-n.) sehr nahe der Konzentration proportional, nicht ihrer $^3/_2$-Potenz. Für verd. Lsgg. ist ein ausgesprochenes Ansteigen der Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Verdünnung erkennbar. Bei konstanter Konzentration steigt die Reduktionsgeschwindigkeit mit der Tourenzahl anfangs rasch; dann wird das Ansteigen schwächer und von einer Tourenzahl von ca. 5000 pro Minute konstant. Die Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit mit steigenden Tourenzahlen steigt bei einer verd. Lsg. stärker als bei kons. Lsgg. In der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$ ist n von Konzentration und Rührgeschwindigkeit abhängig; n ist für mäfsig konzentrierte Lösungen und die Rührgeschwindigkeit 0 ca. 1, nimmt mit steigender Rührgeschwindigkeit ab, wird zwischen 300 und 1000 Umdrehungen ca. $^3/_2$, nimmt weiter ab, bis die Reduktionsgeschwindigkeit bei einer Tourenzahl von 5000—6000 etwa der Wurzel aus der Konzentration proportional ist. Mit steigender NaOH-Konzentration nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit etwas ab, ist aber vom Wassergehalt der Lsg. fast unabhängig. — Bei kleinen Tourenzahlen kann man die Reduktion nach NERNST als Diffusionsproblem behandeln; für die hohen Tourenzahlen fehlen zahlenmäfsige Anhalte. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Z. f. physik. Ch. **54**. 231—51. 3/1.) W. A. ROTH-Berlin.

L. Stibing, *Über Aurodibenzoylsulfinchlorid.* Die stabile Modifikation (HERRMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2813; C. **1905**. II. 1234) entsteht auch beim langsamen Verdunsten der Chlf.-Lsg. Sie ist monoklin (prismatisch), 2,6134 : 1 : 2,3957, $\beta = 106°31'$. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (100), sehr schwache Doppelbrechung. (Z. f. Kristall. **41**. 483. 9/1. Petersburg.) ETZOLD.

F. Dreyer und **Th. Rotarski**, *Einige Konstanten des p-Asophenetols.* (Z. f. physik. Ch. **54**. 353—66. — C. **1905**. II. 1016.) BLOCH.

M. Nierenstein, *Über Phloroglucin.* Da *Phloroglucin* fast quantitativ beim Methylieren mit *Diazomethan* die *Enoläther* gibt, so ist vielleicht in diesem Alkylierungsmittel ein Reagens für das Studium tautomerer Formen gegeben. 2 g Phloroglucin, in Ä. gel., wurden mit einer äth. Lsg. von Diazomethan (aus 10 ccm Nitrosomethylurethan) behandelt, nach dem Aufhören der sich bei schwachem Erwärmen einstellenden Gasentw. der Ä. abdestilliert, der Rückstand mit W. aufgenommen, mit Alkali versetzt und in die Lsg. Wasserdampf, bis nichts mehr überging, eingeleitet. Aus dem wss. Destillate schied sich ein nach einigem Stehen erstarrendes *Öl* ab, aus A. grofse Würfel, F. 52,5° (Ausbeute 2,2 g, Theorie 2,5 g). — Auch ganz reines *Resorcin* gibt die für Phloroglucin charakteristische Fichtenspanrk. Da auch *Pyrogallol* (ETTI) ähnliche Färbungen geben soll, so ist die Rk. für Phloroglucin mit einiger Reserve anzunehmen. (Collegium **1906**. 14—15. 13/1. 1906. [29/11. 1905.] Aberystwyth. Univ. College of Wales.) ROTH-Breslau.

Oliver Charles Minty Davis, *Die Einwirkung von Stickstoffsulfid auf orga-*

nische Substanzen. III. Teil. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. siehe S. 233.) Erhitzt man 60 g m-Nitrobenzaldehyd mit 17 g Stickstoffsulfid auf 110 bis 115° (38 Stdn.), so entsteht hauptsächlich *m-Trinitrotriphenylcyanidin*, $C_3N_3(C_6H_4 \cdot NO_2)_3$. Kristalle aus Nitrobenzol. F. 342°, wl. in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln. Als Nebenprod. entsteht eine *Verb.* $C_{14}H_{10}O_4N_4S$. Kristalle aus Bzl. F. 180°. Analog entsteht in heftiger Rk. *p-Trinitrotriphenylcyanidin*. Kristalle aus Nitrobenzol. F. 360°. Aus 5 g Stickstoffsulfid und 10 g p-Chlorbenzaldehyd entsteht bei 100° (45 Stdn.) *p-Trichlortriphenylcyanidin*, $C_3N_3(C_6H_4Cl)_3$. Hellgelbe Nadeln aus Nitrobenzol. F. 334°, wl. in sd. Bzl. Daneben fand sich ein Nebenprod. vom F. 145°. Analog entsteht anscheinend *o-Trimethoxytriphenylcyanidin*, $C_3N_3(C_6H_4OCH_3)_3$. Farblose Kristalle aus A. F. 158°. Aus 20 g Piperonal und 5 g Stickstoffsulfid entstanden folgende Substanzen: *Piperonylamidinsulfat*, $[CH_2O_2C_6H_3 \cdot C : NH \cdot NH_2]_2H_2SO_4$. Kristalle aus der wss. Lsg. F. 253°. Zerfällt beim Kochen mit Alkali in NH_3 u. Piperonylsäure. Beim Kochen mit Eg. entsteht anscheinend eine Acetylverb. vom F. 268°. *Verb.* $C_{16}H_{11}O_2N_3S$. Fällt aus der alkalischen Lsg. beim Ansäuern Kristalle aus Nitrobenzol. F. 207°. *Tripiperonylcyanidin*, $C_3N_3(C_6H_3O_2CH_2)_3$, unl. in den meisten Lösungsmitteln. Kristalle aus Nitrobenzol. F. 266°, l. in H_2SO_4 mit roter Farbe, beim Verdünnen unverändert fällbar. (J. Chem. Soc. London **87**. 1831—37. Dez. 1905. Bristol. Univ. College.) POSNER.

P. N. Raikow und **P. Tischkow**, *Über das Verhalten von Estern organischer Säuren beim Erhitzen mit Orthophosphorsäure.* Die Vff. zersetzten eine grofse Zahl von Methylestern organischer SS. durch Erhitzen mit sirupöser H_3PO_4 (D. 1,7). Die dabei entstehenden Gase passierten einen Rückflufskühler, ein U-Rohr mit kons. H_2SO_4, und wurden dann über W. aufgefangen, gemessen und untersucht. — Das Methyl der Estergruppe verhält sich insofern anders als der H des Carboxyls, als es in keinem Falle gelang, CO_2CH_3 durch CH_3 zu ersetzen. Gewöhnlich wird die Methylgruppe als Dimethyläther abgespalten. — Ist die CO_2CH_3-Gruppe aliphatisch gebunden, so erfolgt keine CO_2-Abspaltung (mit Ausnahme der Zimt- u. o-Nitrozimtsäure). Auch die Ester der Benzoesäure spalten kein CO_2 ab; durch die Einführung von Kernsubstituenten wird jedoch die Stabilität der CO_2-Gruppe abgeschwächt, und zwar hängt die lockernde Wrkg. der Substituenten sowohl von ihrer chemischen Natur, als auch von ihrer Stellung ab. Am stärksten lockert die OH-Gruppe, fast gleich stark die NH_2-Gruppe; beide Substituenten üben jedoch in m-Stellung keine ausgeprägt lockernde Wrkg. aus. Methoxyl in p-Stellung lockert ziemlich stark; dann folgen die Halogene, die CH_3- und die NO_2-Gruppe; eine stärkere Wrkg. der letzteren unter Verkohlung scheint sekundär zu sein. — Am Naphtalinkern wird eine Estergruppe in α-Stellung sehr stark von dem 2. Benzolkern gelockert, in der β-Stellung nicht merklich. — Die Anwesenheit von mehreren, gleichartigen oder ungleichartigen Kernsubstituenten bewirkt gewöhnlich eine bedeutend stärkere Lockerung. Die Estergruppe selbst bewirkt im Gegensatz zu den anderen Substituenten eine Befestigung, und zwar in beliebiger Stellung zur 1. CO_2CH_3-Gruppe. Ihr Einfluſs vermag sogar die lockernde Wrkg. der Chlorsubstituenten zu paralysieren.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäure entstehende Prodd.: *Methylbenzoat* zerfällt in Benzoesäure und Dimethyläther; *Phenylbenzoat* gibt Benzoesäure und einen nicht flüchtigen, amorphen, ziegelroten, in Alkalien l. und durch HCl wieder fällbaren Körper. — *Methyl-o-toluat* zerfällt langsam in Dimethyläther, o-Toluylsäure, CO_2 und Toluol, *Methyl-m-toluat* (ölige, angenehm riechende Fl.) bedeutend schwieriger in CO_2, Dimethyläther, m-Toluylsäure und Toluol. *Methyl-p-toluat* gibt analog p-Toluylsäure, Dimethyläther, CO_2 und Toluol. — *Methyl-o-chlorbenzoat* zers. sich langsam in Dimethyläther, CO_2, Chlorbenzol und o-Chlorbenzoesäure; *Methyl-m-*

chlorbenzoat ebenso schwierig in CO_2, Chlorbenzol, m-Chlorbenzoesäure u. Dimethyläther. Sehr langsam zerfällt *Methyl-p-chlorbenzoat* unter B. von p-Chlorbenzoesäure, Dimethyläther und wenig p-Chlortoluol. — *Methyl-p-brombenzoat* wird nur zum geringen Teil verseift; *Methyl-o-jodbenzoat* zerfällt in CO_2, J, wenig Dimethyläther u. Phenol, u. ein schwarzes, teerartiges Prod. — *Methyl-o-aminobenzoat* zers. sich äußerst leicht in CO_2, Anilin und Dimethyläther; im Gegensatz dazu spaltet *Methyl-m-aminobenzoat* kein CO_2 ab. *Methyl-p-aminobenzoat* zerfällt sehr leicht (bei 150°) in CO_2 u. Anilin, ohne B. von Toluidin oder Dimethyläther. — Die drei Methylnitrobenzoate verkohlen; *Methyl-o-nitrobenzoat* entwickelt CO_2, *Methyl-m-nitrobenzoat* CO_2, NH_3 und etwas CO, *Methyl-p-nitrobenzoat* CO_2, NH_3, etwas CO und Spuren Anilin. — *Methyl-o-oxybenzoat* gibt CO_2, Dimethyläther, Phenol u. Anisol, *Phenylsalicylat* CO_2 und Phenol. *Methyl-m-oxybenzoat* verharzt ohne Gasentw.; *Methyl-p-oxybenzoat* zerfällt sehr lebhaft in CO_2, Dimethyläther, mit Anisol und wenig Phenol.

Methyl-o-kresotat spaltet sich in CO_2, Dimethyläther, o-Kresol, o-Kresolmethyläther und etwas o-Kresotinsäure; *Methyl-m-kresotat* gibt CO_2, viel m-Kresolmethyläther, wenig Methyläther und m-Kresol. *Methyl-p-kresotat* liefert CO_2, p-Kresol, p Kresolmethyläther u. viel Dimethyläther. — *Methyl-β-resorcylat* zerfällt beim Erwärmen stürmisch in CO_2, Resorcin, Resorcinmonomethyläther u. harzige, phenolartige Verbb. — *Methylgallat* zers. sich ebenfalls stürmisch in CO_2, Pyrogallol und wahrscheinlich dessen Methyläther. — *Methylanisat* gibt CO_2, Anisol und wahrscheinlich Methylanisol, *Methylvanillat* CO_2, Guajakol, Methyläther (?) ohne B. von Veratrol. — *Methyl-o-nitro-m-chlorbenzoat* verkohlt unter B. von CO_2 und CO. — *Methyldijodsalicylat*, $C_6H_2(CO_2CH_3)^1(OH)^3J_2^{3,5}$, gibt beim Erwärmen CO_2 und viel freies J. — *Methyl-o-nitrosalicylat* verkohlt unter B. von CO_2 u. CO; ebenso verhält sich *Methyl-p-nitrosalicylat*, das etwas mehr CO_2 u. weniger CO liefert. — *Methyl-o-phtalat* zerfällt unter vorübergehender B. des sauren Esters in Dimethyläther, Phtalsäure u. Phtalsäureanhydrid ohne CO_2-Entw.; *Methyl-m-phtalat* gibt m-Phtalsäure und Dimethyläther. Freie *p-Phtalsäure* reagiert beim Kochen mit Phosphorsäure nicht, *Dichlorphtalsäure* schwärzt sich ohne Gasentw. — *Dimethyltetrachlorphtalat* wird durch 2-stdg. Kochen nur verseift, ohne CO_2 abzuspalten. — *Methyl-o-nitrophtalat* wird ohne Gasentw. braunschwarz; *Methyl-p-nitrophtalat* verkohlt unter allmählicher B. von CO_2 und CO. — *Methyl-α-naphtoat* zerfällt in CO_2, Dimethyläther u. Naphtalin, während *Methyl-β-naphtoat* auch bei 3-stg. Kochen kein CO_2 entwickelt und nur zum Teil verseift wird. — *Methyl-α-oxynaphtoat* zerfällt sehr leicht in CO_2 und α-Naphtol. — *Methylphenylacetat*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$, wird ohne CO_2-Entw. nur zum geringen Teil verseift; dasselbe ist bei *Methylhydrocinnamat*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$, der Fall, während *Methylcinnamat* in CO_2, Dimethyläther und Styrol, das sich polymerisiert, gespalten wird.

Äthylpropionat und *Äthylbutyrat* liefern beim Erhitzen mit Phosphorsäure *Äthylen* und Propion-, bezw. Buttersäure. (Chem.-Ztg. **29**. 1268—73. 9/12. 1905. Sofia. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

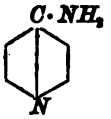
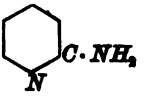
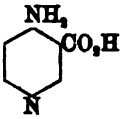
Hans Meyer, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehydsäuren und Aldehyde.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **25**. 1193; C. **1905**. I. 364.) Die Alkylierung mittels Diazomethan bildet, soweit die Möglichkeit der Konstitutionsbest. für Substanzen mit funktioneller Tautomerie anerkannt wird, das einzige Mittel, in sicherer Weise von der Konstitution des Derivats (Esters) auf diejenige der Stammsubstanz zu schließen. Wird also bei der Einw. von Diazomethan auf eine Aldehydsäure, z. B. Opiansäure, ein Ester von nachgewiesen n. Struktur gebildet, so hat die S. selbst, insofern sie nicht im ionisierten Zustande ist, die Konstitution einer wahren Aldehydsäure. *Opiansäure*, *Brom-* u. *Nitroopiansäure* verhielten sich auch derart,

daſs sie n. Ester bei dieser Rk. gaben. — Zur *Gehaltsbestimmung von Diazomethanlösungen* schüttelt man 20 ccm der Lsg. mit 20 oder mehr ccm $^1/_{10}$-n. HCl und titriert, nachdem alles Diazomethan in Methylchlorid übergegangen ist, mit $^1/_{10}$-n. NaOH unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator zurück. — *n-Methylester der Opiansäure*; aus Opiansäure und wenig überschüssigem, äth. Diazomethan. — *n-Bromopiansäuremethylester*, $C_{11}H_9O_6Br$; aus Bromopiansäure u. äth. Diazomethan; aus brompropionsaurem Silber u. Methyljodid, dem etwas reines, trockenes Aceton zugesetzt ist, bei Zimmertemperatur. Kristalle (aus Bzl.), F. 105—106°. — Der *ψ-Methylester* entsteht aus der S., CH_3OH u. H_2SO_4 beim Kochen oder aus der S., Thionylchlorid und CH_3OH; Nadeln (aus CH_3OH oder Bzl.), F. 109—110°, weniger l. als das n. Isomere. — *Nitroopiansäure, normaler Methylester*; entsteht ausschliefslich aus dem Ag-Salz u. CH_3J bei Zimmertemperatur; wird besser mittels Diazomethan dargestellt; fast farblose Nädelchen (aus Bzl. u. CH_3OH), F. 76—78°. — *ψ-Methylester*; entsteht ausschliefslich aus dem Ag-Salz und CH_3J bei der Temperatur des sd. CH_3J. — Wo Ionenrkk. in Betracht kommen, reagiert nach WEGSCHEIDER die Nitroopiansäure in der *ψ*-Form; sie unterscheidet sich im Verhalten gegen Kongorotpapier (LOBRY DE BRUYN, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 18. 299; C. 99. II. 862) von den übrigen SS. dieser Gruppe. Opiansäure bläut dieses Papier selbst in verd. Lsg. intensiv, Brompropionsäure färbt blauviolett, scheint also schwächer zu sein als Opiansäure, Nitroopiansäure ist ohne Einw., ein Verhalten, das man zur Prüfung auf ihre Reinheit benutzen kann.

Bei grofsem Überschufs von Diazomethan bilden sich aus Brom- u. Nitroopiansäure Sirupe, die nur sehr allmählich in die Ester übergehen u. eine weitergehende Einw. des Diazomethans vermuten lassen. Daher studierte Vf. die Einw. von *Diazomethan auf Aldehyde*. Auf Önanthol und Benzaldehyd ist Diazomethan ohne sichtbare Einw.; mit *o-Nitrobenzaldehyd* entsteht unter lebhafter N-Entw. ein bräunliches, anscheinend unzers. destillierbares Öl, mit *m-Nitrobenzaldehyd* unter N-Entw. eine Fl. und farblose, geruchlose, in h. KOH l. Nadeln (aus CH_3OH) vom F. 76° (das Hydrazon dieses Körpers ist orangegelb u. hat F. 127°), mit *p-Nitrobenzaldehyd* unter N-Entw. eine Verb. vom F. 84° u. eine *Verb.* $C_9H_7O_3N$ (?), F. 62—65°; gibt bei der Oxydation p-Nitrobenzoesäure, löst sich in h. KOH mit anfangs rosenroter, dann gelber Farbe. — Mit *p-Chlorbenzaldehyd* entsteht ein festes, hochschmelzendes Prod. (Monatshefte f. Chemie 26. 1295—1302. 18/11. [13/7.*] 1905. Prag. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

Hans Meyer, *Über reziproke sterische Beeinflussungen*. Nach SKRAUP (Monatshefte f. Chemie 24. 311; C. 1903. II. 578) beeinflussen sich im *α-* und *β-Isocinchonicin* die Hydroxyl- und Vinylgruppe gegenseitig, und zwar derart, daſs das OH sich nicht mehr verestern läſst, kein Chlorid und keinen Carbaminsäureester gibt, während die Vinylgruppe die Additionsfähigkeit für Halogenwasserstoffsäuren und Halogen zum grofsen Teil oder ganz verloren hat, u. die Oxydierbarkeit durch $KMnO_4$ oder Chromsäure stark herabgemindert ist. Auch die Ketonrkk. zeigen diese Isobasen und die aus ihnen entstehenden *Isocinchonicine* nicht. Solche reziproke sterische Beeinflussungen, bei denen nicht nur Atome und Atomgruppen durch o-, p- und m-Substituenten, sondern auch umgekehrt die Substituenten von der sterisch behinderten Gruppe beeinfluſst werden, lassen sich viele konstatieren, und Vf. führt eine Reihe solcher an. Macht die sterische Beeinflussung sich in der Richtung geltend, daſs zwei (gleichartige oder verschiedenartige) Gruppen wie eine einzige einheitliche Gruppe reagieren, so heiſsen diese Gruppen *konjugierte Atomgruppen* (I.). Z. B. ist in *γ-* und *α-Aminopyridinen* und Substitutionsderivaten derselben nicht, wie in *β*-Aminopyridinen, jedes N-Atom im Stande, 1 Mol. HCl zu addieren; alle bekannten Derivate der *α-* oder *γ*-Reihe binden nur 1 Mol. HCl.

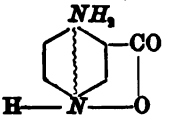
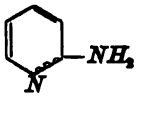
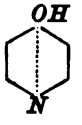
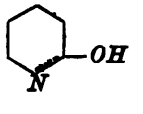
Die Gruppe N-CNH$_2$ der o- u. p-Aminopyridine verhält sich gegen Mineralsäuren wie eine einsäurige Base; der Pyridinstickstoff wird zum ausschließlichen Träger der salzbildenden Kraft; in den γ-Aminopyridinen wird er so stark positiv, daß die *γ-Aminopyridincarbonsäuren* (II.) den Charakter von Pseudobetainen (Monats-

I.  und  II. 

hefte f. Chemie **25**. 490; C. **1904**. II. 325) erlangen. Andererseits wird, im Gegensatz zu β-Aminopyridin, die NH$_2$-Gruppe ihres aromatischen Verhaltens beraubt, die γ-Verb. ist nicht diazotierbar und wird, wenn eine Rk. mit salpetriger S. erzwungen wird, ohne intermediäre B. von Diazokörpern in Pyridon verwandelt.

Auch die Verbb. vom Typus der α- und *γ-Oxypyridine* haben konjugierte Atomgruppen. Hier sind aber die Eigenschaften beider Bestandteile, OH und N, resp. bei funktioneller Tautomerie CO und NH, verschiedenartig und entgegengesetzt. Infolge dessen zeigen in solchen *Pyridonen* weder OH (resp. CO), noch N (bezw. NH) die für sie sonst typischen Rkk. in gewohnter Weise, sie zeigen Nichtacetylierbarkeit, resp. Unbeständigkeit der gebildeten Acetylverbb., Nichtbildung von Nitrosoverbb., anormales Verhalten gegen Phenylisocyanat, Abschwächung der Salzbildungsfähigkeit des N, Mangel einer vom N oder OH ausgehenden Orientierung für eintretendes Br beim Carbostyril etc. (vgl. auch das folgende Ref.).

Die Verstärkung der Positivität kann man in Anlehnung an BAEYER ausdrücken durch Formeln wie III. und IV., die reziproke Abschwächung der Eigenschaften durch V. und VI., wobei die Bestandteile der konjugierten Gruppe durch liegende

III.  oder: IV.  V.  VI. 

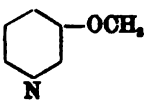
Schrift hervorgehoben seien. Unsere derzeit herrschenden Anschauungen über Valenz reichen zur Erklärung des Wesens dieser Erscheinungen nicht aus. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1303—10. 28/11. [13/7.*] 1905. Prag. Lab. d. deutschen Univ.)

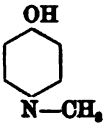
BLOCH.

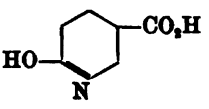
Hans Meyer, *Über die Einwirkung von Diazomethan auf Pyridone und Oxypyridincarbonsäuren*. Infolge der reziproken Beeinflussung von N u. OH und der dadurch bedingten stark verminderten Reaktionsfähigkeit der N—OH-Gruppe (vgl. voranstehendes Ref.) kommt den α- und γ-Pyridonen keine bestimmte Konstitution zu; man kann nicht da eine phenolische OH-, resp. eine OH- oder eine CO-Gruppe annehmen, wo die für diese Radikale typische Rkk. nicht eintreten, man wird vielmehr, analog HANTZSCH u. WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2162; C. **1905**. II. 256, für den H nicht Bindung durch eine N- oder eine O-Valenz, sondern eine extraradikale Stellung in der Bindungssphäre beider Atome anzunehmen haben (vergl. CLAUS, J. f. pr. Chem. [2] **51**. 338; **53**. 325; C. **95**. I. 820; **96**. I. 1276). Wird das H-Atom der N—OH Gruppe substituiert, so kann das entstehende Derivat nach dem Charakter des Substituenten entweder ausgesprochene Affinität zum N oder zum O aufweisen, d. h. ein Sauerstoff- oder Stickstoffäther sein; ist keine überwiegende Affinität zu einem der beiden Atome vorhanden, so kann die Substitution vollständig ausbleiben, oder ein Gemisch beider möglicher Derivate entstehen. Bei einem bestimmten Substituenten, z. B. bei Methyl, wird der Grad der

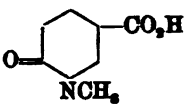
Affinität zum N-, resp. O-Atom durch die anderweitige Substitution des Pyridinkerns ganz merklich beeinflufst. Der Vf. wählte das bei grofser Energie der Einw. am wenigsten zu Umlagerungen Anlafs gebende Diazomethan zur Prüfung dieses Einflusses bei Pyridonen und substituierten Pyridonen.

β-Oxypyridin ist ein wahres Hydroxylderivat u. gibt mit äth. Diazomethanlsg. *β-Oxypyridin-O-methyläther* (I.); aus *γ-Pyridon* entsteht etwas mehr N- (II.) als O-Derivat. — Substitution in der *α*-Reihe. Bei *Carbostyril* (Substitution des Pyridinrestes durch den Benzolrest) entsteht bei schwächerer Rk. nur O-Äther. — Carboxyl in p-Stellung ist ohne Einfluſs, Carboxymethyl dagegen schwächt den sauren Charakter des OH, so daſs aus *α'*-Oxynikotinsäureester mittels Diazomethan nur N-Methylderivat, beim direkten Alkylieren der *α'*-Oxynikotinsäure selbst aber auch eine reichliche Menge O-Äther entsteht. — Substitution durch den Benzolrest u. *γ*-Carboxyl schwächt die Rk. ab; es entsteht wesentlich O-Äther. — Bei Substitution des letzten H-Atoms des Pyridonringes durch CH_3 erfolgt keine Einw. mehr, hauptsächlich wohl wegen der positivierenden Wirkung des CH_3 auf das OH. — Substitution in der *γ*-Reihe. Das Diazomethan wirkt hier (Chelidamsäure, resp. Komenaminsäure) nicht über Diester und Ätheresterbildung hinaus. Die Reaktionsfähigkeit der N—OH-Gruppe ist so weit herabgesetzt, daſs sonst wenig wirksame sterische Beeinflussungen hier das Ausbleiben einer Umsetzung oder eine vollkommene Gleichgewichtsverschiebung veranlassen können.

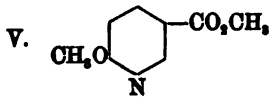
I. 

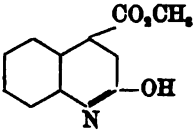
II. 

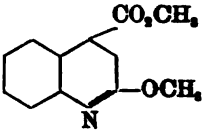
III. 

IV. 

Einw. von Diazomethan auf Pyridone und substituierte Pyridone. (Vgl. v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1624; C. 95. II. 480.) — *β-Oxypyridin-O-methyläther* (I.), pyridinähnlich riechendes, gelbliches Öl; färbt sich an der Luft rasch dunkler; ist unzersetzt flüchtig, mit W. mischbar. — HCl-Salz zerfliefslich. — $HgCl_2$-Verb.; Nadeln (aus HCl-haltigem W.), F. 110°. — Pt-Salz, gelbrote Kristalle, F. 182°, swl. in W. — *O-Methyl-γ-pyridon*; $HgCl_2$-Verb.; farblose Nadeln (aus W.), F. 191°. — *N-Methyl-γ-pyridon* (II.), geruchlose, hygroskopische Kristalle. — HCl-Salz; Kristalle, F. 70°, sll. in Wasser. — Pt-Salz; trikline (nach PELIKAN) Kristalle, F. 188° unter Zers. — *O-Methylcarbostyril*; aus Carbostyril mit äth. Diazomethan oder mit Dimethylsulfat; riecht angenehm nach Orangenblüten. — *α'-Oxynikotinsäure* (III.) gibt in alkal. Lsg. mit CH_3J N-Methyl-*α'*-ketonikotinsäure, mit äther. Diazomethan viel N-Methyl-*α'*-ketonikotinsäureester und wenig *α'*-Methoxynikotinsäureester. — *N-Methyl-α'-ketonikotinsäure*, $C_7H_7O_3N$ (IV.), ist die in BEILSTEIN IV. 153 als *p-Methoxylnikotinsäure* beschriebene Verb. Nadeln (aus W. + H_2SO_4), F. 238—239°, verbindet sich kaum mit SS. (im BEILSTEIN lies statt Basen Säuren). — *Methylester* entsteht auch aus der freien S. durch Esterifizierung, besonders mittels Diazomethan, ferner aus *α'*-Oxynikotinsäuremethylester (F. 164°) und äth. Diazomethan. Nadeln (aus h. W.), F. 139°, swl. in Ä. u. k. W., sll. in

V. 

VI. 

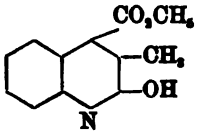
VII. 

A. — *α'- Methoxynikotinsäuremethylester* (V.); entsteht auch spurweise aus *α'*-Oxy-

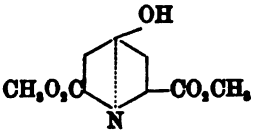
nikotinsäuremethylester u. äth. Diazomethan; weiche, anissäureesterähnlich riechende Kristalle, F. 122°, unl. in h. W.

Aus *α-Oxycinchoninsäure* mittels Thionylchlorid u. CH_3OH oder mittels CH_3OH und H_2SO_4 oder mit äth. Diazomethan entsteht der *Methylester* (VI.), Nadeln (aus Methyl- oder Äthylalkohol), F. 242°, sublimiert bei 240—250° in glänzenden Nadeln, unzersetzt destillierbar, wl. in A. und Methylalkohol, fast unl. in Ä.; unl. in Soda, ll. in Lauge. — Im äth. Filtrat bei der Diazomethanmethode findet sich *α-Methoxycinchoninsäuremethylester* (VII.); nach Orangeblüten riechende Nädelchen (aus verd. A.), F. 120°, ll. in Ä. — Aus *Isatin* und dem doppelten Gewicht Propionsäureanhydrid entsteht beim Kochen *Propionylisatin*, F. 141° (aus A.); kocht man 10 g davon mit 350 ccm NaOH von 2% 1 Stunde am Rückfluſs, übersättigt die sd. Lsg. ziemlich stark mit HCl, läſst stehen, kocht die ausfallenden Kristallblättchen mit Aceton aus u. kristallisiert aus W. mit Tierkohle um, so entsteht *α-Oxy-β-methylcinchoninsäure*, F. 315—317°, gibt im Toluolbad 1 Mol. Kristallwasser ab; mittels Thionylchlorid oder mittels Diazomethan läſst sie sich esterifizieren zum *Methylester* (VIII.); Nadeln (aus CH_3OH), F. 174—175°, wl. in Ä., färbt sich beim

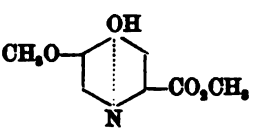
VIII.



IX.

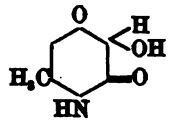


X.

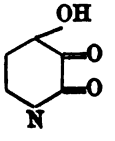


Aufbewahren im unreinen Zustand rötlich. Diazomethan ist ohne Wirkung auf den Ester. — Aus *Chelidamsäure* entsteht durch energische Einw. von Diazomethan der *Dimethylester* (IX.); Nadeln, F. 125°, wl. in Ä.; aus *Komenaminsäure* (s. unten) der *Ätherester* (X.), farblose Kristalle, F. 118°; sll. in W. und A., wl. in Ä.

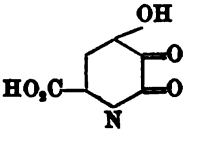
XI.



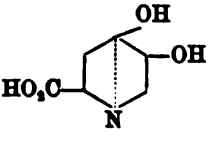
XII.



XIII.

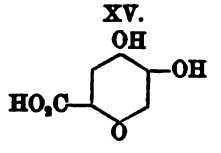


XIV.



Komensäure; zu ihrer Darst. kocht man 50 g reine Mekonsäure mit 100 ccm reiner HCl (D. 1,19) und 100 ccm W. am Rückfluſs, bis ein schwerer, weiſser Nd. ausgefallen ist, kocht 20 Min. weiter, gieſst in 200 ccm W., saugt ab und wäscht. — *Komenaminsäure;* man kocht Komensäure mit viel überschüssigem, kons. NH_3, gieſst das überdestillierende NH_3-Wasser immer wieder in den Kolben zurück, vertreibt nach 8-stünd. Kochen das NH_3, verdünnt, kocht mit eisenfreier Tierkohle, bis die Lsg. nur mehr gelblich ist, filtriert, säuert mit nicht zuviel HCl an und läſst 24 Stdn. stehen; farblose, kristallwasserhaltige Blättchen, F. 262° unter Zers. — Thionylchlorid ist ohne Wirkung auf die Säure. — Nach allgemeiner Annahme ist Komenaminsäure β,γ-Dioxypikolinsäure. Nach LAPWORTH u. COLLIE (J. Chem. Soc. London 71. 843; C. 97. II. 593) entsteht Trioxypikolin aus 5-Amino-2-methyldipyridindiol-(4,6); diesem *Trioxypikolin* muſs daher Formel XI. zukommen. Die *Pyromekazonsäure* zeigt bis ins Detail dieselben Rkk. wie dieses Trioxypikolin, wenn sie mit Oxydationsmitteln behandelt wird; danach kommt ihr Formel XII. eines *2,3,4-Trioxypyridins* zu, der *Trioxypikolinsäure*, aus welcher Pyromekazonsäure durch CO_2-Abspaltung entsteht, Formel XIII., der *Komenaminsäure* Formel XIV. einer

XV.



β',γ'-Dioxypikolinsäure und der *Komensäure* Formel XV. einer *3,4-Oxy-γ-pyron-6-carbonsäure*. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1311—30. 28/11. [13/7.*] 1905. Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) BLOCH.

W. A. Caspari, *Bemerkungen über Guttapercha und Balata*. Die Ergebnisse der vorliegenden Unters. werden dahin zusammengefaßt, daß die Identität der KW-stoffe in Guttapercha und Balata erwiesen ist, und daß kein bedeutender Unterschied in der Chemie der beiden Polyprene besteht, die aus Gutta und Kautschuk gewonnen werden, von denen schon längst bekannt war, daß sie sich bei destruktiver Dest. und bei Nitration ähnlich verhalten. Es scheint, als ob man es hier mit ein und demselben Molekül zu tun hat, dessen vielleicht polymerische Verschiedenheiten in der Zusammenstellung mechanische Strukturverschiedenheiten bedingen. Ein Abbau des Moleküls würde zu identischen Prodd. führen, in den Additionsprodd. aber sind die Unterschiede der Mutterkörper wiederzufinden. Daher ist vulkanisiertes Guttapercha keineswegs identisch mit vulkanisiertem Gummi, und selbst die beobachtete Verschiedenheit in der Löslichkeit der Hydrochloride mag daher kommen.

Von den Einzelheiten der Unters. sei folgendes mitgeteilt: In 10 verschiedenen Proben rohem Handelsguttapercha variierte das Verhältnis zwischen KW-stoff und Harz von 61,4 : 38,6 bis 39,6 : 60,4, in Balata aus dem Jahre 1902 war es konstant 46,5 : 53,5. Der mit untersuchte Indiagummi stammte von Island Pará und lieferte 2 % brenzlicher und harziger Prodd. Die KW-stoffe wurden aus Bzl. mit A. oder Aceton gefällt. Gefälltes Gutta absorbiert leicht Sauerstoff und wird am besten in H_2 getrocknet und aufbewahrt. Die schließliche Reinigung wurde durch eine Art Umkristallisierung mit Ä., Bzl. u. Lg. erzielt. Analysen verschiedener Guttas und Balata bestätigen die Formel $(C_5H_8)_n$ für die KW-stoffe beider Substanzen. Bemerkenswert ist, daß die Viskosität einer Lsg. der KW-stoffe von Balata doppelt so groß ist als die der entsprechenden Lsgg. von Gutta. Gutta ist fast lederartig und wenig elastisch, Kautschuk besitzt eine hohe Elastizität. Schon unter 100° ist das erste plastisch, das zweite zäh und wenig plastisch. Gutta ist l. in Ä., Chlf., CCl_4, CS_2 und H_2S, in Ä. nur zu einem geringen Teil, u. nur dann, wenn er frei von A. u. W. Für Bzl. als Lösungsmittel bestehen besondere Verhältnisse. Offenbar gibt es eine Temperatur, unterhalb der ein unl. Guttabzl.-Komplex begünstigt ist, während über ihr klare, homogene Lsgg. beständig sind. Die Löslichkeit von Gutta in Paraffinen wächst mit deren Molekulargewicht. K. PAe. von 30—40° B. P. ist kein Lösungsmittel, höher sd. Fraktionen lösen leicht. Lg. von B. P. 60 bis 80° ist ein sehr gutes Umkristallisiermittel, aus dem sich das Gutta beim Abkühlen in dichten Körnchen niederschlägt. Kautschuk verhält sich gegen die genannten Lösungsmittel ähnlich, absorbiert aber alle, ob sie lösen oder nicht, unter Schwellung. D. für Gutta und Balata 0,9604—0,9619. Bei 59—60° werden kleine Guttateilchen durchscheinend, bei 185—190° entwickeln sie Dämpfe und zers. sich.

Die Analyse des beim Einleiten von *Chlor* in CCl_4-Lsg. von Gutta sowohl als auch Balata u. Kautschuk erhaltenen Prod. stimmt einigermaßen auf die Formel $C_{20}H_{26}Cl_{14}$, was darauf hinweisen würde, daß 12 Atome Cl an das Molekül $C_{20}H_{40}$ substituierend, 2 addierend herangetreten sind. Gereinigt wurde die Cl-Verb. durch Eintropfen ihrer Bzl.- oder Chlf.-Lsg. in A., und so in kleinen, weißen Flocken erhalten, die unter 100° plastisch wurden, bei 150° unter Entw. von HCl dunkelten, und in den üblichen Polyprenlösungsmitteln ll. waren. Das *Bromid*, angenähert auf die Formel $C_{20}H_{46}Br_{10}$ stimmend, war dem Chlorid im Aussehen ähnlich und dunkelte bei 130° unter Entw. von HBr. Die *Jod*mengen, die von Gutta, bezw. Balata und Kautschuk absorbiert werden, stehen im Verhältnis: 104 : 105 : 92. Während aber Prodd. mit 50 % Jod erwartet wurden, betrug der durchschnittliche

Gehalt an Jod nach der Behandlung der Jodide mit A. 12—13 %. Die graubraunen Flocken waren dann ziemlich beständig, schrumpften bei 180° zusammen und dunkelten, verloren aber erst von 200° ab bemerkbare Mengen Jod. Unl. in Chlf. u. allen anderen Lösungsmitteln, in denen sie nur mehr oder weniger anschwellen. *HCl* lieferte in Bzl.-Lsg. von Gutta und Balata, ausfällbar mit A., ll. in Bzl., Chlf. etc., weiße, lederartige Flocken, die sich bei 185° zu zers. beginnen. Kautschuk liefert in Bzl.-Lsg. unl., gelatinöse Flocken, welche sich nach Behandlung mit A. fein pulvern lassen, ll. in Chlf. und CS_2 sind, in Bzl. aber nur anschwellen. In dem Gutta-, bezw. Balataprod. wurden 61,26, bezw. 61,00 C, 9,48, bezw. 9,22 H, 28,92, bezw. 29,20 Cl bestimmt, worauf die Formel $C_{20}H_{46}(HCl)_8$ mit 61,00 C, 8,98 H, 30,01 Cl angenähert stimmt, in dem Kautschukprod. fand Vf. 58,72 C, 10,08 H, 31,72 Cl.

Schwefelchlorid wird von Gutta und Balata ebenso wie von Kautschuk absorbiert und führt zu einer Verb., auf die die Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ angenähert stimmt. Das Vulkanisationsprodukt, in Bzl.-Lsg. erhalten, abfiltriert, wiederholt mit Bzl. gewaschen und mit Aceton übergossen, bildet hellgelbe Körnchen, die ein weiches, weißes Pulver liefern. *Schwefel* vulkanisiert sehr wirkungsvoll. Prodd. mit 1,72 bis 2,33 % S hielten ein Erhitzen auf 100° nicht aus, wohl aber Prodd. mit 2,78 (Gutta) und 2,69 % (Balata). Sie waren, ganz anders als die Muttersubstanz, entschieden elastisch, wenn auch nicht in gleichem Maße wie vulkanisierter Kautschuk, in Lösungsmitteln schwollen sie an, ohne sich zu lösen, auf 100° erhitzt, zeigten sie sich keineswegs plastisch, wohl aber noch elastischer. Bei der Vulkanisation entwickelten sich Spuren von H_2S. Ein Vulkanisationsvers. mit Schwefel in Xylol oder Toluol führt nicht zum Ziel.

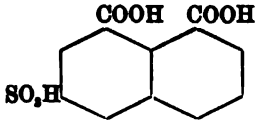
Bei der Einw. von *Stickstoffperoxyd* auf Gutta und Balata in Bzl.-Lsg. wurden zuerst grünliche, gelatinöse Prodd. mit 9—11 % N_2 erhalten, die zu horniger M. trockneten und sich beim Stehen in Aceton lösten. Bei Zusatz von mehr N-Peroxyd in Bzl.-Lsg. schieden sich gelbe, körnig werdende Klumpen aus, abfiltriert, in Aceton gel. und mit Ä. gefällt, ein weiches, ledergelbes Pulver, lohfarben l. in Aceton und Äthylacetat, ebenso in Ätzalkali, unl. in Ammoniak, das bei 90° zusammenschrumpft, dunkelt, bei 120° teigig wird und schließlich Gase entwickelt. Kons. H_2SO_4 löst ruhig. Die Analyse stimmt angenähert auf $C_{10}H_{16}N_2O_4$. Bei weiterer Einw. von N-Peroxyd entsteht unter Wärme und Entw. von N_2 mit 4 % CO_2 eine Verb. angenähert der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_7$, die bei der Fällung mit Ä. aus Acetonlsg. als safrangelbes, in Aceton, Äthylacetat, Alkali u. Ammoniak mit tiefroter Farbe l. Pulver erhalten wird, das bei 160° aufbläht und zu Kohle verbrennt. Mit kons. H_2SO_4 zers. es sich heftig. Salpetersäure liefert unter Umständen Oxalsäure, bisweilen aber wird als Zwischenprod. ein gelber, amorpher, in A. l. Körper isoliert, für den die von HARRIES aufgestellte Formel bestätigt wurde: $C_{15}H_{21}N_4O_{11}$. Wurde die Verb. $C_{10}H_{15}N_3O_7$ in Alkali gel., so konnte sie daraus nur noch mit 12,42 % N_2 wiedergewonnen werden, beim Kochen damit fiel ein braunes, alkalihaltiges Pulver, während in der Mutterlauge Ameisensäure, HNO_2, und ein gelber, in Ä. l., stickstoffhaltiger Körper gefunden wurde.

Bei der Einw. von reinem, trockenem Stickstoffoxyd auf Polyprene in Bzl.-Lsg. wurden auf Zusatz von A. gelbe, elastische, in Aceton u. Chlf. l. Gummi erhalten, die beim Kochen mit Ätzalkalien in Lsg. gingen und in festen Klumpen wieder gefällt wurden. Bei Analogie mit dem aus Kautschuk entstandenen Körper $C_{10}H_{16}NO_2$ würde auch bei Gutta 65,92 C, 8,79 H, 7,69 N zu erwarten sein, während 70,31 C, 8,74 H, 6,32 N gefunden wurden. Alle erhaltenen stickstoffhaltigen Derivate reduzieren FEHLINGsche Lsg. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1274—78. 30/12. [4/12.] 1905. London.) LEIMBACH.

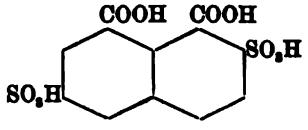
G. Bargellini, *Über einige Sulfoderivate des Naphtalsäureanhydrids.* Bekanntlich löst sich *Naphtalsäureanhydrid* in konz. und rauchender H_2SO_4 mit blauer Fluoreszenz, doch entstehen dabei nach Vf. keine Naphtalsulfosäuren, noch andere Verbb., so daſs diese Fluoreszenz nur der Lsg. selbst zuzuschreiben ist. Läſst man eine Lsg. von Naphtalsäureanhydrid in rauchender H_2SO_4 einige Monate stehen, so nimmt die Fluoreszenz mehr und mehr ab, und Naphtalmonosulfosäure bildet sich. Diese Umwandlung geht schneller beim Erwärmen, z. B. auf dem Wasserbade, vor sich, während beim Erwärmen über 100° neben der *Monosulfosäure* noch *Naphtaldisulfosäure* entsteht, deren Menge mit der Dauer des Erhitzens und der Temperatur zunimmt. Weder die Mono-, noch die Disulfosäure zeigen Fluoreszenz.

Experimenteller Teil. *Naphtalmonosulfosäure*, $C_{10}H_5(COOH)_2SO_3H$. B. bei 1—2-stdg. Erhitzen einer 10%ig. Lsg. von Naphtalsäureanhydrid in rauchender H_2SO_4, D. 1,9. Die über das Ba-Salz $C_{24}H_{10}O_{14}S_2Ba_2$ gereinigte S. entsprach den Angaben von ANSELM und ZUCKMAYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3283; C. **1900**. I. 200) und liefert beim Schmelzen mit KOH das *Oxynaphtalsäureanhydrid*, F. 287°. Hieraus ergibt sich, da nach den Unterss. von GRAEBE und Mitarbeitern (LIEBIGs Ann. **327**. 77; C. **1903**. I. 1227) das α-Oxynaphtalsäureanhydrid bei 257° schm., daſs die Naphtalmonosulfosäure das Sulfoxyl in 2- oder 3-Stellung enthalten muſs. Da nun ANSELM und ZUCKMAYER, von einem Nitronaphtalsäureanhydrid ausgehend, das die NO_2-Gruppe in m-Stellung zu einer der CO-Gruppen enthält, zu eben demselben Oxynaphtalanhydrid, F. 287°, gelangt sind, so folgt daraus, daſs der Monosulfosäure die Formel I. zukommt. — *Naphtaldisulfosäure*, $C_{10}H_4(COOH)_2(SO_3H)_2$. B. bei 3-stdg. Erhitzen einer 10%ig. Lsg. von Naphtalsäureanhydrid in rauchender H_2SO_4, D. 1,9, bei 200—230°. Die Reinigung geschah über das Ba-Salz $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2 + 4H_2O$, das bei 200° wasserfrei und in wss. Lsg. durch A. in ein Salz der Zus. $C_{12}H_4O_{10}S_2Ba_2 + 2H_2O$ übergeführt wurde. Die fast reine S., sll. in W., schm. bei etwa 220° und lieferte bei etwa 1-stdg. Erhitzen mit der fast doppelten als berechneten Menge Anilin das entsprechende *Anilid*, $C_{24}H_{14}O_6N_2S_2$, aus w. A. Tafeln, F. über 290°, bei höherer Temperatur sich zers., zl. in Methylalkohol, wl. in Ä., Bzl. und CS_2. — Aus Analogiegründen ist der Sulfosäure wohl die Formel II.

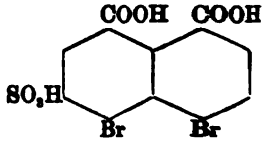
I.



II.



III.



einer *Naphtal-3,7-disulfosäure* zuzuschreiben, besonders auch im Hinblick auf das Verhalten des Naphtalins gegen H_2SO_4, dem das Naphtalsäureanhydrid zu entsprechen scheint. — *Dibromnaphtalsulfosäure*, $C_{10}H_3(COOH)_2(SO_3H)Br_2$. Die bereits kurz erwähnte bromschwefelhaltige S. (vgl. Vf. u. FRANCESCONI, Gaz. chim. ital. **32**. II. 73; C. **1902**. II. 900) erwies sich als *Dibromnaphtalsulfosäure* u. entsteht beim Erhitzen von 20 g Naphtalsäureanhydrid in 200 g rauchender H_2SO_4, D. 1,9, am Rückflufskühler unter allmählichem Zusatz von 75 g Brom u. mehrstündigem Erhitzen bis schlieſslich bei 200°. Bei Anwendung konz., statt stark rauchender H_2SO_4 entsteht eine schwefelfreie, bromhaltige S. Die zweckmäſsig über das Ba-Salz $C_{24}H_6O_{14}Br_4S_2Ba_2 + 8H_2O$, aus w. W feine, weiſse Nadeln, die bei 120—130° anfangen, ihr W. zu verlieren, und bei 260° Gewichtskonstanz erreichen, gereinigte *Dibromnaphtalsulfosäure*, $C_{12}H_4O_7Br_2S$, aus Essigester weiſse Nadeln, F. 204—205°, l. in w. W., Alkoholen, Essigsäure, Essigester, wl. in Ä., Bzl. und CS_2, ll. in w. konz. HNO_3, in w. verd. NH_3, Alkalien und Alkalicarbonaten, besitzt wohl die Konstitution III., da Sulfoxyl gewöhnlich in Stellung 3, das Brom in Stellung p- zum Carboxyl tritt,

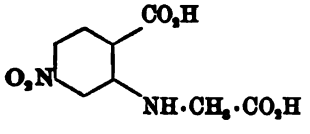
wie aus den Unterss. von GRAEBE (l. c.) hervorgeht. Die wss. Lsg. des Ba-Salzes gibt mit Kupferacetat einen gelatinösen, blaugrünen, mit Bleiacetat einen flockigen, weifsen und mit $AgNO_3$ einen weifsen, am Licht sich schwärzenden Nd. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 688—96. 17/12.* 1905. Siena. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

A. Soldaini, *Über das Solanin und andere Substanzen der Beeren von Solanum sodomaeum aus Sizilien.* Veranlafst durch die Mitteilung von ODDO und COLOMBANO über das *Solanin* (Gaz. chim. ital. **35**. I. 27; C. **1905**. I. 1251; II. 1182) und die daran anknüpfende Polemik mit ROMEO (Rivista di Chimica e Farmacia di Roma **1905**), hat Vf. Unterss. aus dem Jahre 1902 wieder aufgenommen. Nach den verschiedenen Methoden von ROMEO, ODDO und nach eigenen Verff. haben Vff. aus Solanumbeeren Solanin extrahiert und gefunden, dafs der N-Gehalt des Solanins zwischen 1,9—2,1% betragen dürfte. Im Exsikkator über H_2SO_4 verlor das Solanin zunächst 5,06, im Vakuum sodann 5,04 und im sd. Wasserbade schliefslich 0,29%. Die von ROMEO und auch von dem Vf. beobachtete Gewichtszunahme von Solanin bei längerem Trocknen über 110° ist vielleicht noch auf Verunreinigungen des Prod. zurückzuführen oder aber auf eine Oxydation des Alkaloids. Auch die verschiedenen Angaben über Gelbwerden, Bräunen, Schmelzen und Zers. des Solanins, die zwischen 250—286° schwanken, deuten darauf hin, dafs die untersuchten Solanine, die anscheinend leicht zu hydrolytischen Spaltungen neigen, wohl noch keine ganz reinen Prodd. waren und noch der weiteren Aufklärung durch die Analyse bedürfen, bevor endgültige Formeln aufgestellt werden können. (Boll. Chim. Farm. **44**. 769—73. Nov. 1905. 808—10. u. 843—85. Dez. [8/10.] 1905. Messina. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

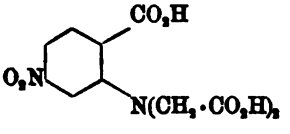
Gablin & Cie., *Über Neurämin.* Lecithin vermag Hämatin in jedem Verhältnis bis zu monomolekularen Teilen chemisch zu binden. Dafs hierbei eine chemische Verb. entsteht, ergibt sich daraus, dafs der resultierende Körper in Aceton l., Lecithin in diesem Lösungsmittel aber unl. ist. Die Konsistenz des Körpers wird mit zunehmendem Lecithingehalt fester. Mit diesem Hämatin-Lecithin vermag sich Smilacin ebenfalls chemisch zu verbinden. Zur Darst. der neuen Verb., welche *Neurämin* genannt wird, versetzt man eine Lsg. von 20 g Lecithin in 100 g Ä. nach u. nach unter Umschütteln mit einer Lsg. von je 10 g Hämatin u. Smilacin in 2 l 90%ig. A., destilliert das Lösungsmittel im Vakuum bei 30° ab u. trocknet den Rückstand auf Tontellern. Weiche, wachsartige, braunrote M., F. 128°, ll. in A., Ä. und Aceton. (Pharm. Zeitung **51**. 77. 24/1. Paris.) DÜSTERBEHN.

Julius Schwarz, *Darstellung von 4-Dinitroindigo. 4-Nitro-2-aminobenzoesäure* gibt bei der Kondensation mit einem vierfachen Überschusse von Monochloressigsäure bei Ggw. von Soda m-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure (I.), wobei die Fl. stets alkal. bleiben mufs. Daneben entsteht in kleinen Mengen infolge des grofsen Überschusses an Monochloressigsäure 5-Nitrophenyliminodiessigsäure-2-carbonsäure (II.); die m-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure kondensiert sich mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat unter Austritt von CO_2 und H_2O zu 4-Nitrodiacetylindoxyl (III.);

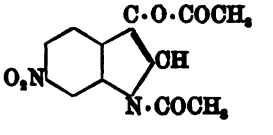
I.



II.



III.



dieses, mit kons. H_2SO_4 verseift, liefert, indem noch der Luftsauerstoff oxydierend wirkt, 4-Dinitroindigo. Dieser löst sich im Gegensatz zu BAEYERs Dinitroindigo (Ber. Dtsch. chem. Ges. 12. 1316) in Nitrobenzol mit dunkelblauer Farbe.

m-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure, $C_9H_8O_6N_2$ (I.); hellgelbe, schwach säuerlich schmeckende Nadeln (aus W.); zers. sich beim Erhitzen unter teilweiser Sublimation, schwärzt sich von 225° ab, F. 240—242° unter Zers.; sll. in A., sll. in Aceton, PAe. und h. W., wl. in Ä., Bzl., Chlf. u. k. W.; gibt mit $FeCl_3$ einen rotbraunen Nd.; reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht; gibt beim Schmelzen mit KOH im H-Strom nicht Dinitroindigo, da die Zers. vor der Einw. der geschmolzenen Körper beginnt. — Saures K-Salz; hellrote, mkr., kleine Nadeln, sll. in W., fast unl. in organischen Lösungsmitteln; gibt mit warmem Kupferacetat einen rotbraunen Nd. — $C_9H_6O_6N_2Ag_2$; orangegelber Nd., l. in HNO_3 u. NH_3; färbt sich am Licht dunkler rot u. scheidet Ag aus. — *5-Nitrophenyliminodiessigsäure-2-carbonsäure*, $C_{10}H_{10}O_6N_2$ (II.); Nadeln, zers. sich bei 177° unter Schwärzung; l. in A.; gibt mit $FeCl_3$ keine Fällung. — K-Salz, hellgelber Nd. — *4-Nitrodiacetylindoxyl*, $C_{12}H_{10}O_6N_2$ (III.); hellgelbe Nadeln (aus A. + Tierkohle), F. 190°, fast unl. in W., sll. in A., Ä., Aceton, Bzl. u. Lg., l. in h. Sodalsg. mit dunkelgrüner Farbe, l. in kons. H_2SO_4 mit tief dunkelblauer Farbe unter B. (beim Erwärmen) von *4-Dinitroindigo*, $C_{16}H_8O_8N_4$; dunkelblaue, amorphe Stücke; zeigt zerrieben Metallglanz wie gewöhnlicher Indigo; sublimiert beim Erhitzen; entwickelt, auf dem Platinblech erhitzt, violette Dämpfe und verpufft schwach; unl. in W., fast unl. in HCl, Essigsäure, A., Ä., Lg. und Bzl., wl. in Aceton, l. in kochendem Anilin mit grüner, in Nitrobenzol, Phenol und Naphtalin mit dunkelblauer Farbe; mit Reduktionsmitteln, wie Zn u. HCl, entsteht wahrscheinlich 4-Dinitroindigweiß, dann *4-Diaminoindigweiß*, letzteres oxydiert sich an der Luft zu *4-Diaminoindigo*, welcher zum Unterschiede von 4-Dinitroindigo in Essigsäure mit grüner Farbe l. ist. (Monatshefte f. Chemie 26. 1253—63. 28/11. [13/7.*] 1905. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

A. H. W. Aten, *Die Schmelz- und Entmischungserscheinungen beim System Methyljodid-Pyridin.* Bei niedriger Temperatur mischen sich Methyljodid und Pyridin in allen Verhältnissen, um dann unter starker Erwärmung eine *Verb.* $CH_3J \cdot C_5H_5N$ zu bilden, die in geschmolzenem Zustand mit beiden Komponenten zwei Schichten bildet. Aus Fll. mit 50—65 Mol.-% Pyridin scheidet sich die Verb. bei der Abkühlung zuerst als metastabile (β-)Modifikation aus, deren F. ca. 25° niedriger liegt, als der der gewöhnlichen (α-)Modifikation (116,0 und 88,5°). An Pyridin reichere Gemische geben sofort oder nach ganz kurzer Zeit die stabile α-Modifikation; pyridinarme Gemische können nicht stark genug unterkühlt werden.

Für pyridinreiche Lsgg., aus denen die α-Modifikation nicht auskristallisiert, wird ein metastabiles Entmischungsminimum nachgewiesen. Die Beobachtungen werden graphisch dargestellt u. an der Hand der VAN DER WAALSschen Theorie diskutiert. Die Erklärung für die überraschende Erscheinung, daß zwei mischbare Fll. durch B. einer Verb. zu einer Entmischung nach beiden Seiten Anlaß geben, liegt darin, daß die salzartige Verb. den Komponenten außerordentlich unähnlich ist. Die Verb. scheint in geschmolzenem Zustand äußerst wenig dissociiert zu sein. (Z. f. physik. Ch. 54. 124—28. 22/12. [Aug.] 1905. Amsterdam.) W. A. ROTH-Berlin.

Bernard F. Howard und F. Perry, *Salze des Alkaloids Cinchonamin.* Das rohe Cinchonamin war in Form seines Nitrats aus der Rinde von Remijia Purdeiana hauptsächlich verunreinigt durch das amorphe Alkaloid Paricin gewonnen und durch mehrfaches Umkristallisieren als Nitrat u. als Hydrochlorid gereinigt worden. *Cinchonaminhydrochlorid*, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl$. B. beim Lösen des Alkaloids in kons. HCl. Weiche, beinahe weiße Blättchen mit 10,48, bezw. 10,55% Cl (ber. 10,67).

Das Auftreten eines Hydrats hängt von der Temperatur ab, bei der sich die Abscheidung vollzieht. Bei Abkühlung auf 27° u. raschem Filtrieren wurde ein Salz mit im Mittel 5,10% W. erhalten also das *Monohydrat*. Die B. eines *Dihydrochlorids* konnte nicht erzielt werden. — *Cinchonaminhydrobromid*, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HBr$. Gefunden: 20,89 u. 21,09% Br. Monohydrat und ein Dihydrochlorid wurden nicht erhalten. — *Cinchonaminhydrojodid*, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HJ$. B. durch 5stünd. Kochen mit einer ca. 5%ig. HJ-Lsg. Hellgelbe Blättchen. Gef. 27,7 u. 27,2%, ber. 29,95% Jod. Die Differenz erklärt sich mit einem Verlust von HJ, den die Substanz durch das Trocknen bei 100° erlitten hat. Allein durch einen trockenen Luftstrom, der über ein Präparat strich, wurde ein Verlust von 6,5% HJ herbeigeführt. — *Cinchonaminplatinchlorid*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2H_2PtCl_6$. Unl. halbkristalliner, gelber Nd. — *Cinchonaminsalicylat*, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_6H_4(OH)COOH$. B. durch Neutralisieren einer w. Salicylsäurelsg. Aus W. nicht über 70° kurze, dicke, farblose Prismen, ll. in Aceton. Swl. in verd. Mineralsäuren zers. es sich bei fortgesetztem Kochen damit. — *Cinchonaminsulfat*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (?). B. durch Neutralisieren einer absol. alkoh. Lsg. von Cinchonamin mit verd. H_2SO_4 nahe bei dem Kp. des A. Kleine Nadeln, ll. in W., ohne daraus wieder auszukristallisieren, aus der Lsg. in h. W. auf Zusatz von h. A. beim Abkühlen in prismatischen Kristallen abgeschieden, unl. in absol. A. und Bzl. In Pyridin ll. kristallisiert es daraus mit 1 Mol. Pyridin aus: $(C_{19}H_{24}N_2O)H_2SO_4 \cdot C_5H_5N$. — *Cinchonamindisulfat*, $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 \cdot 2H_2SO_4$. B. durch Zusatz der berechneten Menge verd. H_2SO_4 zu der kons. Lsg. des Monosulfats auf dem Wasserbad. Zuerst erfolgt eine Abscheidung formloser Kristalle, aus der Mutterlauge im Vakuum aber scheiden sich große Kristalle von oktaedrischem Aussehen ab. — *Cinchonaminpikrat*, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot {}^1/_2H_2O$. B. durch Mischung einer k. wss. Pikrinsäurelsg. zu einer k. wss. Lsg. von Cinchonaminchlorhydrat; F. 54°. Verliert beim Erhitzen W. und wird beim Abkühlen zu einer halbkristallinen Gummimasse.

Zum Schluß geben Vff. noch die Kurven der Löslichkeit in W. für Hydrojodid, -bromid und -chlorid des Cinchonamins. Die HCl-Verb. ist am meisten l. in ca. 35—40 Tln. W., die HJ-Verb. am wenigsten in 90 Tln. Das Hydrat der HCl-Verb. ist bei 100° und herunter bis etwa 27° noch leichter l. als das wasserfreie Salz, unter 27° aber schneidet seine Löslichkeitskurve die der HCl-, HBr- u. HJ-Verbb. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1281—83. 30/12. [4/12.] 1905. London.) LEIMBACH.

Walter L. Halle, *Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Frage nach der Konstitution des Morphins (Codeïns-Thebains)*. Die Erforschung der Konstitution der Morphinalkaloide wurde in den letzten Jahren besonders durch VONGERICHTEN, KNORR, FREUND und PSCHORR gefördert. An Stelle des fraglich gewordenen Phenanthrenoxazinringes setzte man einen Phenanthrenisochinolin- oder -chinolinring. Zwischen Morphin (Codeïn) und Thebain einerseits und Papaverin andererseits wurden zahlreiche Beziehungen gefunden. (Chem.-Ztg. **29**. 1264—68. 9/12. 1905. Wien.) BLOCH.

E. Léger, *Über das Hordenin, ein neues Alkaloid aus den sogenannten trocknen Malzkeimen der Gerste*. Nach dem Verf. von STAS läßt sich mittels Ä. aus den trocknen Malzkeimen der Gerste ein neues Alkaloid isolieren, welches Vf. Hordenin nennt. Farblose, orthorhombische, stark doppelbrechende, nahezu geschmacklose Prismen, a : b : c = 0,5257 : 1 : 0,3551 (WYROUBOW), F. 117,8° (korr.), sublimiert oberhalb dieser Temperatur anscheinend ohne merkliche Zers., ll. in A., Ä., Chlf., weniger in Bzl., kaum l. in Toluol, swl. in Xylol, fast unl. in PAe., wirkt in alkoh. Lsg. nicht auf den polarisierten Lichtstrahl. Ist eine starke tertiäre, einsäurige Base mit ausgeprägtem Phenolcharakter, rötet Phenolphtaleïn und verdrängt in der

Kälte NH_3 aus dessen Salzen. Färbt sich mit kons. H_2SO_4 nicht, wird von h. Kalilauge u. schm. KOH kaum angegriffen, reduziert dagegen saure $KMnO_4$-Lagg. in der Kälte, ammoniakalische Silberlsg. in der Hitze, ebenso Jodsäure unter Abscheidung von Jod. Zus. und Mol.-Gew. entsprechen der Formel $C_{10}H_{15}ON$; das Hordenin ist also isomer mit dem Ephedrin.

$(C_{10}H_{15}ON)_2H_2SO_4 \cdot H_2O$, prismatische Nadeln, ll. in W., swl. in A. $C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$, Nadeln aus 90 %ig. A., ll. in W. $C_{10}H_{15}ON \cdot HBr$, prismatische Nadeln, ll. in W., weniger in A. $C_{10}H_{15}ON \cdot HJ$, Prismen, etwas schwerer l. in W. als das Bromhydrat, wl. in A. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{15}ON \cdot CH_3J$, aus den Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur oder im Rohr bei 110°, farblose Prismen aus W., in der Hitze bedeutend leichter l., als in der Kälte. — *Acetylhordenin*, $C_{10}H_{14}(C_2H_3O)ON$, durch 3—4-stdg. Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf 100°, sirupöse Fl. Das in W. u. A. sll. Sulfat kristallisiert ebenfalls nicht, das durch Umsetzung des Sulfats mit NaJ gewonnene, in k. W. swl., in A. ll. Jodhydrat, $C_{10}H_{14}(C_2H_3O)ON \cdot HJ$, bildet gelblichweiße Tafeln. — Das Hordenin ist l. in Alkalilaugen und wird aus seinen Lagg. durch Alkalien nicht gefällt; die wss. Lsg. des Sulfats wird durch $FeCl_3$ schwach violettblau gefärbt. — Das Hordenin wird von LAUTH u. DE CARCASSONNE auf seinen therapeutischen Wert geprüft. — Eine physiologische Unters. ist von CAMUS (s. folg. Ref.) ausgeführt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 108—10. [8/1.*].) DÜSTERBEHN.

L. Camus, *Das Hordenin, sein Giftigkeitsgrad, Vergiftungserscheinungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die an Meerschweinchen, Kaninchen, Hunden und Ratten ausgeführte Unters. ergab, daß das Hordeninsulfat eine wenig giftige Substanz ist. Tritt der Tod nach einer sehr starken Dosis ein, so erfolgt er durch Stillstand der Atmung. Überwindet das Tier die Vergiftung, so erholt es sich völlig und rasch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 110—13. [8/1.*].) DÜSTERBEHN.

A. Adensamer u. Ph. Hoernes, *Über die Hydrolyse des Eiereiweißes.* Wurde Eiereiweiß nach E. FISCHER hydrolysiert, dann verestert, u. wurden nach SKRAUP (Monatshefte f. Chemie **25**. 633; C. **1904**. II. 1659) durch achtmaliges Schütteln mit Äther-Alkohol) die Hauptmenge der Aminosäuren in Form der HCl-Verbb. der Ester extrahiert, sodann die ätherunl. Fl. mit Phosphorwolframsäure fraktioniert gefällt, die Cu-Salze dargestellt u. diese in Fraktionen von verschiedener Löslichkeit in W., A. u. Ä. zerlegt, so wurden aus den in h. W. ll. Phosphorwolframaten viel *d-Alanin*, $C_3H_7O_2N$ ($[\alpha]_D$ = +14,0°; Cu-Salz, Blätter, l. in W. mit tiefblauer Farbe; HCl-Salz, Prismen, F. 204°, sll. in W., swl. in A. und kons. HCl; *Benzoylverb.*, dargestellt nach E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2458; C. **99**. II. 764; F. 150—152°; bei seiner Darstellung entsteht auch Benzoesäureanhydrid), isoliert; die in Ä. l. salzsauren Ester enthielten *Aminovaleriansäure*, $[\alpha]_D^{20}$ = +27,1°, deren Reindarst. vielleicht mittels der HCl-Verb. gelingt, Leucin und Isoleucin (?). Glykokoll und Pyrrolidincarbonsäure waren nicht gebildet, Kaseïn- und Kaseansäure höchstens in ganz untergeordneter Menge vorhanden. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1217—30. 28/11. [13/7.*] 1905. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

L. B. Stookey, *Zur Kenntnis der Eiweißpeptone.* Vf. versuchte, die einzelnen Fraktionen der Peptonfällung aus salzgesättigten Lagg. durch Darst. von Benzoyl-, Benzosulfo- und Naphtalinsulfoprodd. weiter in ihre Bestandteile aufzulösen. — 40 l. Blutserum mit dem gleichen Vol. W. verd. und mit H_2SO_4 bis 0,8 % angesäuert, ließ man 14 Tage lang mit der zerkleinerten Schleimhaut von Schweinemagen verdauen. Die mit NH_3 neutralisierte und auf die Hälfte eingeengte Fl. wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und die klarfiltrierte, mit dem gleichen Salz gesättigte

Fl. nacheinander mit salzgesättigten Lsgg. von Kupfersulfat, Eisenammoniakalaun und Jodquecksilberkalium gefällt; das Filtrat gibt jetzt keine Biuretrk. mehr. — Die ersten beiden Ndd. wurden durch wiederholtes Lösen in W. und neuerliches Sättigen mit Ammoniumsulfat von Beimengungen befreit, dann wurden die Metalle als Sulfide entfernt. Aus der Kupferfraktion konnte durch Schütteln mit Benzosulfochlorid das Benzosulfoderivat, aus der Eisenfraktion mit Benzoylchlorid ein Benzoylprod. ausgeschieden werden. Der in W. unl. Jodquecksilberkaliumnd. wird durch Behandeln mit ca. 5 % Ammoniumcarbonatlsg. in eine darin l. Fraktion (*a*) und in einen, erst in einer fast gesättigten Lsg. von Ammoniumcarbonat l. Rückstand (*b*) getrennt. Aus ersterer werden, nach Entfernung des Hg und J, durch aufeinanderfolgendes Schütteln in alkal. Lsg. mit Naphtalinsulfochlorid, dann mit Benzylchlorid ziemlich gut charakterisierte Prodd. gewonnen. Aus der in Ammoniumcarbonat schwer l. Fraktion wurde ein Benzoylprod., dann ein Benzoylsulfoprod., im Filtrat davon nach weitgehendem Einengen noch ein Benzoylprod. erhalten.

1. Das *Benzosulfoprodukt der Kupfersulfatfraktion* wurde durch wiederholte Fällung mit Aceton aus absol. alkoh. Lsg. gereinigt. F. 194°, beginnt bei 164° zu sintern. L. in konz. HCl und fällt daraus auf Wasserzusatz aus. Zus. in %: C 49,21, H 6,49, N 10,22, S 7,83, O 26,25. 2. *Benzoylprod. aus dem Eisenammoniakalaun* durch Lösen in absol. A. und Fällen mit Petroläther gereinigt. 3. *Das Naphtalinsulfoprodukt aus der Fraktion a des Jodquecksilbernd.*, durch Lösen in NaOH u. Fällen mit Essigsäure gereinigt. F. 152°. Zus. in %: C 56,82, H 5,49, N 8,19, S 12,01, O 17,49. 4. *Das Benzoylprodukt aus derselben Fraktion*, in absol. A. gel. mit Petroläther gefällt. F. 185°, sintert bei 170°. Zus. in %: C 58,23, H 6,63, N 12,11, O 23,03. 5. *Erstes Benzoylprodukt aus der Fraktion b des Jodquecksilberniederschlages*, gereinigt wie vorher. F. gegen 200°, sintert von 145°. Zus. in %: C 57,65, H 6,51, N 12,39. 6. *Das Benzosulfoprodukt derselben Fraktion*, gereinigt wie vorher. F. 194°, sintert bei 164°. Zus. in %: C 51,53, H 7,0, N 12,0. 7. *Das zweite Benzoylprodukt derselben Fraktion*, gereinigt wie vorher. Weifses Pulver. F. 165°. Zus. in %: C 58,68, H 5,88, N 8,96. Die Rkk. dieser Körper sind tabellarisch zusammengestellt. — Analoge Verss. wurden mit Pepsinverdauung von achtwöchentlicher Dauer angestellt, wobei es nicht gelang, die Biuretrk. gebenden Stoffe durch Jodquecksilberkalium völlig auszufällen. Bei einem Vergleichsvers. mit Pankreasverdauung verhielt es sich ebenso. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 590—95. Januar. Strafsburg. Physiol. chem. Institut.) RONA.

Zd. H. Skraup, *Über den Gehalt des Kaseïns an Glykokoll und Alanin.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **26**. 683; C. **1905**. II. 407.) Die anfänglich für Diaminoadipinsäure und Diaminoglutarsäure gehaltenen, später als d-Alanin, resp. Glykokoll erkannten Prodd. der Hydrolyse des Kaseïns wurden aus (bei Aminosäuren nicht erwarteten) wl., aus W. gut kristallisierenden Phosphorwolframaten erhalten. Vf. beschreibt die Art ihrer neuerlichen Isolierung. Eine Kaseïnsorte (MERCK) lieferte relativ mehr Glykokoll als Alanin, die andere (HÖCHST) nur Alanin u. kein Glykokoll. Das Glykokoll entstammt kaum einer Verunreinigung; es ist deshalb wahrscheinlich, dafs die Zus. dessen, was man als *Milchkaseïn* ansieht, wechseln kann; es wäre physiologisch interessant, ob das Kaseïn ein wechselndes Gemisch von 2 Eiweifsstoffen ist, von welchen der eine Glykokoll liefert, der andere nicht, oder ob es ein einheitlicher Eiweifsstoff ist. Aus dem Höchster Kaseïn erhielt Vf. wieder *Kaseïn-* und *Kaseansäure;* erstere dürfte identisch sein mit der aus Kaseïn erhaltenen *Diaminotrioxydodekansäure.* — *Cu-Salz des d-Alanins*, lange, dunkelblaue, monokline, sechseitige Blätter. — Die *Elementaranalyse* nach FLEISSNER u. LIPPMANN gibt bei *Aminoverbindungen* fast regelmäfsig abnorm niedere Werte für den H.

(Monatshefte f. Chemie **26**. 1343—50. 28/11. [13/7.*] 1905. Graz. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Zd. H. Skraup und **R. Zwerger**, *Zur Kenntnis der Kyrine.* Erfolgt die Hydrolyse der Gelatine unter den von SIEGFRIED (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. **1903**. 63; C. **1903**. II. 579; vgl. auch Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. **1904**. 117; Ztschr. f. physiol. Ch. **43**. 44. 46; C. **1904**. II. 908. 1660) angegebenen Verhältnissen, so ändert sich das Drehungsvermögen genau, wie SIEGFRIED angegeben hat; mit dem Fortschritt der Hydrolyse, besonders aber bei der Hydrolyse bei Wasserbadwärme, ändert sich auch das Verhalten gegen Phosphorwolframsäure; anfänglich entstehen amorphe, in h. W. unl., später mehr kristallinische, aus h. W. kristallisierbare Fällungen; so liefs sich auch das charakteristische Kyrinphosphorwolframat erhalten. — Beim Vers. zur Darst. eines dem SIEGFRIEDschen Kyrin vergleichbaren Stoffes aus *Kasein* durch einstündige Hydrolyse mit konz. HCl auf dem Wasserbad verflachte die Drehungsänderung mit der Zeit mehr und mehr, und die beim Erkalten der Filtrate der Phosphorwolframatfällungen ausfallenden Kristallisationen waren um so reichlicher, je länger die Hydrolyse gedauert hatte. Die Kristalle waren meist kurze Prismen von anderer Form als das Phosphorwolframat des *Glutokyrins*. Diese Kristalle erwiesen sich aber nicht als einheitlich, die aus dem Phosphorwolframat freigemachte basische Substanz bestand vielmehr aus Lysin und wenig Arginin und Histidin. Die Vff. setzen daher Zweifel in die Einheitlichkeit des *Kaseinokyrins*, dessen Spaltungsprodukt auch überwiegend Lysin ist, und halten es für wünschenswert, dafs auch die Individualität des Glutokyrins durch neue Tatsachen gestützt werde. — *Lysin, Platinchloridverb.*, $C_6H_{14}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6$ (aus W.), Prismen (aus W. + A.), verliert beim Trocknen im Vakuum einen Teil des Kristallalkohols. — *Arginin, Ag-Verb.*, fast farblos, F. 186—187°. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1403—14. 28/11. [13/7.*] 1905. Graz. Chem. Inst. der Univ.) BLOCH.

Zd. H. Skraup und **F. Heckel**, *Über Gelatine. II.* (Vgl. SKRAUP u. ZWERGER, Monatshefte f. Chemie **26**. 243; C. **1905**. I. 1168.) Auch die Hydrolyse der Gelatine und die Verarbeitung der Prodd. nach dem beim Kasein angegebenen Verf. lieferte weder Kasean-, noch Kaseïn- und Oxydiaminokorksäure. Die als Diaminoglutarsäure und Diaminoadipinsäure angesehenen Spaltprodd. haben sich jedoch als Glykokoll, bezw. d-Alanin herausgestellt. Die völlige Trennung von *Alanin* u. *Glykokoll* gelingt durch Kombination des Umkristallisierens der freien Aminosäuren (aus reinem W.) mit dem Umkristallisieren ihrer Cu-Salze. In den Phosphorwolframaten der Mittelfraktion liefsen sich in erheblichen Mengen Arginin und Lysin auffinden, Histidin konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. — Die schwerst löslichen *Phosphorwolframate* gaben wie beim Kasein nicht kristallisierende Sirupe, die anderen kristallisierten, die mittellösl. reichlicher als die leicht lösl., doch blieb in allen Fällen die Hauptmenge sirupös; die mittellösl. enthielten ein Gemenge von d-Alanin und Glykokoll, die leicht lösl. fast nur Glykokoll. Je leichter lösl. das Phosphorwolframat ist, desto weniger organische Substanz lieferte es. — *Glykokollkupfer*, $C_4H_8O_4N_2Cu$, mkr. Nadeln; verliert das Kristallwasser bei 130°, färbt, in W. aufgeschlämmt, dieses kaum blau. — *d-Alanin, Cu-Salz*, Plättchen, u. Mk. Prismen; färben W. tiefblau. — *Benzoyl-d-alanin*, F. 152—154°. — *Lysinpikrat*, verkohlt, ohne zu schm., sintert von 220° an und ist bei 250° schwarz, verpufft manchmal bei 250°. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1351—58. 28/11. [13/7.*] 1905. Graz. Chem. Lab. d. Univ.) BLOCH.

Lumière u. **Seyewetz**, *Über die Zusammensetzung der im Dunkeln von selbst*

unlöslich gewordenen Dichromatgelatine. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1032 und 1040; C. **1905**. II. 1411 und 1412.) Untersucht wurde eine bei gewöhnlicher Temperatur (I) und eine bei 120° (II) unlöslich gewordene, mit 3%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. behandelte Gelatine. 100 g trockner Gelatine enthielten:

		CrO_3 durch NH_3 ausgezogen	Cr_2O_3 durch NH_3 nicht ausgezogen	Gesamt-Cr_2O_3	Asche	Gelatine
(I)	Nach 1 Monat .	0	0,67	0,67	1,19	98,13
	„ 2 Monaten	0	0,93	0,93	0,46	98,59
	„ 4½ Monat.	0	1,15	1,15	0,22	98,61
(II)	„ 1 Tag . .	0,54	8,68	9,11	0,06	90,71
	„ 6 Tagen .	2,72	20,59	22,7	0,1	76,58

Die von selbst im Dunkeln unl. gewordene Gelatine enthält also nur eine sehr geringe Menge Cr_2O_3 im Verhältnis zu der im Sonnenlicht unl. gewordenen. Diese Cr_2O_3-Menge wächst nur langsam mit der Zeit; sie beträgt nach 4½ Monaten erst 1,15%, während einige Stunden Belichtung ausreichen, den Cr_2O_3-Gehalt über 5% zu bringen. Auch nach 4½ Monaten widersteht diese von selbst im Dunkeln unl. gewordene Gelatine der Einw. von sd. W. nicht völlig. Die bei 120° unl. gewordene Gelatine ist zwar gegen sd. W. beständig, hat sich aber teilweise zersetzt. Auch hier wird, wie bei der im Sonnenlicht unl. gewordenen Dichromatgelatine ein Teil des Cr_2O_3 durch direkte Reduktion des $K_2Cr_2O_7$ durch die organische Substanz entstanden sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 14—16. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Hugo Mastbaum, *Asche von Korkholzabschabsel.* Bei der Zubereitung des Korkholzes werden die Platten vor dem Kochen durch Abkratzen von den Höckern und oberflächlichen Verunreinigungen befreit. Das so erhaltene Abschabsel, das zur Befreiung von Sand, Kies, Kohlestückchen etc. durch ein grobes Sieb gegangen war, stellte ein graues, gut streubares Pulver dar. Die Analyse desselben ergab folgendes: 5,25% Glühverlust, 44,91% Sand und SiO_2, 20,87% CaO, 4,62% MgO, 3,79% Fe_2O_3 + Al_2O_3, 5,55% K_2O, 1,07% Na_2O, 1,88% P_2O_5, 12,06% CO_2 und Differenz zu 100%. Das Prod. ist als Kalidünger zu empfehlen. (Chem.-Ztg. **30**. 39—40. 17/1. Lissabon.) WOY.

J. Lewkowitsch, *Surinfett.* Eine Probe eines als „Minyak surin" bezeichneten, angeblich aus dem Samen von Palaquium stammenden Fettes, dessen Herkunft nicht festgestellt werden konnte, enthielt 43,2% freie Fettsäuren u. hatte die D^{99}_{99}. 0,9021, E. 48,9—43,9°, F. (im Kapillarrohr) 56,1°, VZ. 179,5, Jodzahl 42,31%, REICHERT-WOLLNYsche Zahl 0,55%. Das mittlere Mol.-Gew. der Fettsäuren (E. 59,1°), die offenbar ein Gemenge von Stearin- u. Ölsäure darstellten, betrug 284,9. Der hohe Gehalt des Fettes an Stearinsäure (58,2% vom F. 67,8°) ließe es für die Kerzenfabrikation geeignet erscheinen, wenn die Menge der unverseifbaren Substanz (4,54%) geringer wäre. Da die in den bis jetzt beschriebenen 18 Spezies von Palaquium vorkommenden Fette andere Eigenschaften aufweisen als das eben beschriebene Fett, so will Vf. für letzteres auf jeden Fall den heimischen Namen Surinfett solange reservieren, bis dessen wahre Herkunft sicher ermittelt ist. (The Analyst **31**. 2—3. Januar 1906. [1/11.* 1905].) HAHN.

F. Decker, *Über den Farbstoff im Safran.* Das NH_4-Salz des bis jetzt nur in

amorphen Flocken erhaltenen *Crocetins* entsteht aus einer harzfreien Lsg. des Crocetins in sehr verd. NaOH mit überschüssiger Ammoniumcarbonatlsg. bei 60—70°; gelbe Nadeln, wl. in W. u. A., ll. in Alkalien. (Chem.-Ztg. **30**. 18. 10/1. Würzburg.) BLOCH.

C. Mez, *Neue Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanzen.* Die Resultate der Unterss. sind folgende: 1. Es ist für die eisbeständigen (d. h. Eisbildung in ihren Geweben aushaltenden) Pflanzen von Vorteil und schiebt das Erfrieren (Abkühlung unter das spezifische Minimum) hinaus, wenn die B. von Eis in den Geweben sobald als möglich eintritt. — 2. Der Grund dafür ist, daſs das Eis die frei vorhandene Innenwärme um mehr als das Doppelte langsamer ableitet, als dies der fl. Zellsaft tut. — 3. Nach 1 läſst Unterkühlung des Zellsaftes das Erfrieren rascher drohen als verhinderte Unterkühlung (Gefrieren bei Schmelzpunkttemperatur). — 4. Manche Pflanzen enthalten Substanzen, welche die Unterkühlung des Zellsaftes verhindern oder doch nicht zum Extrem gelangen lassen. Zu diesen Stoffen gehört besonders das fette Öl, welches in den „Fettbäumen“ während des Winters aus der sommerlichen Stärke gebildet wird. — 5. Bei der Kristallisation des Zellsaftes und der darin gel. Verbb. oder der in den Zellen vorhandenen Öle etc. wird Kristallwärme erzeugt. Die winterliche Umwandlung festen Reservematerials (Stärke) in gel. (Zucker. Öl etc.) stellt eine Speicherung potentieller Energie dar. — 6. Es hängt vom Zeitpunkte der Eisbildung, von der Menge der entstehenden Kristallisationswärme, von ihrer genügenden Isolation, von der Auſsentemperatur und vom spezifischen Minimum einer eisbeständigen Pflanze ab, ob und wann sie erfriert. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 244. Halle a/S.) MACH.

B. Schulze, *Studien über die Stoffwandlungen in den Blättern von Acer Negundo L.* Um einen tieferen Einblick in das *Blattleben* am Baume zu erhalten, wurden die ziemlich zuckerreichen Blätter von Acer Negundo im Mai, Juni, Juli, August, Anfang u. Ende September (Zeit des Blattfalles) u. zwar am Versuchstage morgens u. abends gepflückt und die Veränderungen in den einzelnen organischen Bestandteilen verfolgt. Von den mannigfachen Schlüssen, die sich aus der Unters. ergeben, werden folgende hervorgehoben: 1. Es ist nicht richtig, wenn die Gewichtszunahme, die die Blätter unter dem Einflusse des Lichtes erfahren, lediglich als „Stärke“ angesprochen wird. Blätter, die eine starke CO_2-Assimilation haben betreiben können, sind nicht oder nicht immer einseitig an Stärke reicher geworden. Auſser den Kohlehydraten sind auch andere C-haltige Stoffe vermehrt, in erster Linie die Proteïne. An der Gewichtsvermehrung sind also auſser C, H und O noch andere Elemente beteiligt, die dem Blatte auf anderen Wegen zufliefsen. — 2. Die Lehre von der herbstlichen Evakuation der Blätter scheint revisionsbedürftig. Die Vorgänge stellen sich vielmehr folgendermaſsen dar: Das Blatt kann noch bis zuletzt C assimilieren, doch erlahmt allmählich die Kraft, das komplizierte Eiweiſsmolekül aufzubauen. Daher verarmt das Blatt schlieſslich, besonders an l. Eiweiſsverbb. Nebenher geht eine Verdickung und Verkalkung der Gewebe, Fettansammlung infolge erschwerter Oxydationsvorgänge. Hat dieser Zustand (senile Erschlaffung) eine gewisse Höhe erreicht, so wird das Blatt als überflüssiges Glied abgestoſsen. Die anscheinende Entleerung läſst sich zum Teil durch mindere Stoffzufuhr zu den Blättern erklären. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 175 bis 177. Breslau.) MACH.

O. Kamberský, *Über den Einfluſs der Nährsalzimprägnierung auf die Keimung der Samen.* Das von ISZLEIB (D. landw. Presse **1904**. Nr. 84) vorgeschlagene 48stdge. Einweichen des *Saatguts* in die Lsg. eines aus gleichen Teilen NH_4NO_3, KNO_3, $(NH_4)_2HPO_4$ und Na_2HPO_4 bestehenden Nährsalzes (1 : 5) wurde näher ge-

prüft. Mit Ausnahme der Rübensamen, bei denen weitere Verss. am Platze wären, trat bei allen Samen die Keimung später ein; auch das erzielte Keimprozent war niedriger. Die einzelnen Samenarten zeigten eine verschiedene Empfindlichkeit. Auf dem Felde dürfte der Keimungsverlauf der imprägnierten Samen sich etwas günstiger gestalten. Ein Abtöten von Rost- u. Schimmelpilzen durch die Imprägnierung, wie es ISZLEIB annimmt, scheint nicht stattzufinden; die imprägnierten Samen werden in kurzer Zeit von Schimmelpilzen überwuchert und nehmen bald einen üblen Geruch an. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 9. 33—43. Januar. Troppau. Agrik.-bot. Vers.- u. Samenkontrollstat.) MACH.

C. Schneider und **S. Blumenfeld**, *Beitrag zur Kenntnis animalischer Fette.* Vff. haben Fette, von G. SCHNEIDER und A. LUTHER sachgemäfs den betreffenden Tieren entnommen, auf dem Wasserbade ausgeschmolzen und filtriert, von den folgenden Tieren untersucht: 1. *Ringelrobbe* (Phoca foetida, var. saimensis Nordkvist) im Süfswasser, 2. *Ringelrobbe* (Phoca foetida) aus der Ostsee. 3. *Braunfisch* (Phocaena communis). 4. *Wasserhuhn* (Fulica atra). 5. *Kranich* (Grus cinerea). 6. *Luchs* (Lynx europaeus). 7. *Vielfrafs* (Gulo borealis) u. 8. *Bär* (Ursus arctos). Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Konstanten:

Fett	Farbe	D^{15}.	Refraktometerzahl bei 20°	Säurezahl	HEHNERsche Zahl	KÖTTSTORFERsche Verseifungszahl	REICHERT-MEISSLsche Zahl	HÜBLsche Jodzahl	F.	E.
1.	gelb	0,9321 [1])	87	0,48	95,6	188,5	1,55	191,35	—	—
2.	„	0,9326	85,9	0,94	95,8	188,2	1,12	184,8	—	—
3.	„	0,9334	62,7 (bei 25°)	1,2	85,5	224,8	42,1	111,2	—	—
4.	„	0,9163	62,9 (bei 25°)	1,66	95,2	192,6	0,35	87,13	—	—
5.	weifs	0,9222	61,5	9,33	95,7	191,2	0,13	71,25	—	—
6.	halb fl.	0,9248	70	0,81	95,77	190,22	0,43	110,6	—	—
7.	weifs	0,9153 [2])	46,1 (bei 45°)	5,84	95,4	193,32	0,12	54,36	28—30°	22—24°
8.	gelb	0,9156	60,8	30,6	94,5	191	0,33	80,7	—	—

[1]) Ein zweites Exemplar zeigte D^{15}. 0,9336, SZ. 1,08, HEHNERsche Zahl 95,85, HÜBLsche Jodzahl 193,3, KÖTTSTORFERsche VZ. 189, REICHERT-MEISSLsche Zahl 0,96. — [2]) Das Körperfett; das Nierenfett zeigte D^{15}. 0,923, Refraktometerzahl 45,2 bei 45°, HEHNERsche Zahl 95,8, KÖTTSTORFERsche VZ. 193,3 und Jodzahl 50,82.

Fettsäuren	D^{15}.	F.	E.	Refraktometeranzeige bei 20°	Sättigungszahl	Jodzahl	Acetylzahl
1.	0,9172 [1])	14°	13—14°	74,1	198	195,3	—
2.	0,9156	—	17°	74	196,5	186,5	—
3.	0,9121	—	18°	54,3 (bei 25°)	207	126	4,55
4.	0,9151	33,5—34,5°	30,5°	44,7 (bei 35°)	—	84,8	—
5.	0,9005	31°	29,3°	40,8 (bei 30°)	201	73,5	1,35
6.	0,9412	35,5°	35°	53,9 (bei 35°)	202,7	111,8	7,67
7.	0,9118 [2])	40—41°	37,5°	31,9 (bei 45°)	203,4	55,5	3,0
8.	0,9347	37,5°	36,1°	43,0 (bei 40°)	203	76,5	5,7

[1]) Die Fettsäuren eines zweiten Exemplars zeigten E. 13—14°, Sättigungszahl 196 und Jodzahl 201,8. — [2]) Die Fettsäuren vom Nierenfett zeigten F. 40—41°, Refraktometeranzeige 31,7 bei 45°, Sättigungszahl 203,3 und Jodzahl 52,8.

Die Bestst. geschahen nach den üblichen Methoden. Die auffallend hohe

Reichert-Meisslsche Zahl von 3 erklärt sich aus dem hohen Gehalt an Valeriansäuretriglyceriden. Hervorzuheben ist noch, daſs wider die allgemeine, durchaus gerechtfertigte Regel die Jodzahl des Bärenfettes höher war, als die der entsprechenden Fettsäuren. (Chem.-Ztg. **30**. 53—54. 20/1. Riga.) Roth-Breslau.

Wolfgang Pauli, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. 5. Mitteilung. Die elektrische Ladung von Eiweiſs.* Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind bereits in dem Vortrag des Vfs.: „Über die elektrische Ladung von Eiweiſs und ihre Bedeutung“ (S. 376) mitgeteilt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 531—47. Januar. Wien. Path.-chem. Lab. d. k. k. Krankenanstalt Rudolfstiftung u. k. k. serotherapeut. Inst.) Rona.

L. Hugounenq, *Über Eidotter* (vergl. S. 147 und 347). Vf. hat Eidotter vom Hühnerei mit verd. H_2SO_4 (1 kg Dotter mit 6 kg mit dem doppelten Volumen W. verd. H_2SO_4) unter Zusatz von 100 g NaCl während 16 Stdn. hydrolysiert und die Diaminosäuren nach Kossel und Kutscher, die Monaminosäuren nach der Estermethode von Fischer getrennt. Gefunden wurden in Prozenten: Arginin 1, Histidin 2,2, Lysin 1,2, Tyrosin 2,0, d-Leucin 6,8, Aminovaleriansäure 1,5, Pyrrolidincarbonsäure weniger als 0,5, Alanin weniger als 0,5, Glykokoll weniger als 0,2, Serin weniger als 0,2, Phenylalanin 0,7, Glutaminsäure 0,9, Asparaginsäure 0,7. Auſserdem groſse Mengen Huminsubstanzen, NH_3 u. eine durch Phosphorwolframsäure fällbare Base, deren Pikrat bei 95° schmilzt. — Kaseïn und Eidotter geben dieselben Spaltungsprodd.; beide sind durch Vereinigung eines Albumins mit einem Paranukleïn gebildet. Die letzteren sind verschieden, die Albumine verhalten sich bei der Hydrolyse jedoch so, als wären sie gleichartig konstituiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 173—75. [15/1.*].) Rona.

Emil Mayr, *Über den Einfluſs von Neutralsalzen auf Färbbarkeit und Fixierung des nervösen Gewebes. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Kolloide.)* Die Unterss. des Vfs. (bezüglich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden) ergeben, daſs die bei den histologischen Methoden sichtbar gemachten Elemente kolloidaler Natur sich ähnlich verhalten wie Eiweiſs- oder Leimlsgg., und daſs die einzelnen kolloidalen Elemente verschiedenartig sind. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 548—74. Januar. Straſsburg. Physiolog. Inst.) Rona.

H. Reichel und **K. Spiro**, *Fermentwirkung und Fermentverlust. 2. Mitteilung.* Vff. zeigten in der ersten Mitteilung (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 68; C. **1904**. II. 1476), daſs das Labferment bei seiner Wrkg. an Wirksamkeit einbüſst, u. daſs dieser Verlust mit groſser Wahrscheinlichkeit auf eine Verteilung des Ferments zwischen Käse und Molke zu beziehen ist. Da das damals verwendete Labpräparat stark kalkhaltig war (mit 0,5% CaO), konnte darin eine Beeinflussung der Absorptionsverhältnisse vermutet werden. Neuerliche Verss. mit sehr kalkarmen Lsgg. zeigen mit ziemlicher Genauigkeit, daſs der Wirksamkeitsverlust nach der Labung bei verschiedenen Labmengen prozentisch derselbe ist. Bei der Annahme einer Verteilung des Labs zwischen Käse und Molke bedeutet dies, daſs sie nach einem konstanten Faktor verläuft; anstatt des Exponenten $^3/_5$ in der früher aufgestellten Gleichung $V = K \cdot M \cdot R^{3/5}$ (V die verlorene, R die wiedergefundene Labmenge, M die Milchmenge, K eine Konstante) tritt hier der Wert 1. Weitere Verss. über den Einfluſs des Kalks auf die Labverteilung zeigten, daſs in allen kalkhaltigen Proben der Wert des Verlustes bedeutend erhöht ist, und dieser Verlust nicht nur mit der Menge des zur Lablsg. zugesetzten $CaCl_2$, sondern auch mit dem Verhältnis $CaCl_2$ zu Lab zunimmt. Man kann demnach als erwiesen betrachten,

dafs bei Abwesenheit störender Salze der Verlust an Ferment bei der Labwrkg. durch den Verteilungssatz in seiner einfachen Form erklärt wird. — Vff. untersuchten ferner aufser den Kalksalzen andere gerinnungsbefördernde (wie Cl_2Mg) u. hemmende Stoffe (Harnstoff, Rhodankalium, Glycerin) bezüglich ihres Einflusses auf die Verteilung. $MgCl_2$ übt einen ähnlichen, wenn auch schwächeren Einfluſs, auf die Verteilung aus wie $CaCl_2$; die Wrkg. auf die Gerinnungsdauer ist bei beiden Salzen nahezu gleich. Das Rhodankalium bewirkt eine geringe, Glycerin u. Harnstoff eine beträchtliche Erhöhung des Verlustes. Parallelismus zwischen Beeinflussung der Verteilung u. der Gerinnungszeit ist nicht vorhanden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 479—84. Dezember 1905. Strafsburg. Physiolog.-Chem. Inst.)

Rona.

H. Reichel und **K. Spiro**, *Beeinflussung und Natur des Labungsvorganges. 1. Mitteilung.* Die ausgedehnten Unterss. der Vff. über die allgemeinen Wirkungsgesetze beim Labungsprozefs betreffen zunächst das sogenannte Zeitgesetz der Labwrkg. Verss. mit fast kalkfreiem Witte'schen Labpulver in 0,9%ig. NaCl-Lsg. oder in Molke bei stärkerer Variationsbreite der Milchverdünnungen bis zu 2% zeigten, dafs die Differenz der Gerinnungszeiten verd. Milch gegenüber konzentrierter der Differenz der Verdünnungszustände (Volumen zu Milch) annähernd einfach proportional ist. Bezüglich der Abweichungen von diesem Gesetz bei extremen Labkonzentrationen nach beiden Richtungen mufs auf das Original verwiesen werden. — Weiterhin prüften Vff., ob entsprechend konz. Kalksalzlsgg. als Verdünnungsmittel anders auf die Labungsdauer wie die Molke (mit ca. 0,5‰ig. CaO) wirken. Eine 1‰ig. $CaCl_2$-Lsg. setzt die Gerinnungszeiten im Gegensatz zur Molke stark herab; in gleicher Richtung, doch wesentlich schwächer wirkt eine 2‰ig. Calciumlaktatlsg., was wohl auf einen verschiedenen Gehalt an Ca-Ionen zurückzuführen ist. Was den Einfluſs der Ca-Ionen auf die Labungsdauer anlangt, konnte innerhalb einer nicht unbeträchtlichen Breite der $CaCl_2$-Konzentration die Gleichung: $T\,Ca^{\cdot\cdot} =$ konst. aufgestellt werden, wobei das $CaCl_2$ in der verd. Lsg. als vollständig dissociiert angenommen wird. Für höhere $CaCl_2$-Konzentrationen hört die Gültigkeit der Gleichung auf, und es ist eine allmähliche Zunahme der Gerinnungszeit mit steigendem Kalkgehalt zu konstatieren. — Um den Einfluſs anderer Zusätze auf die Labwrkg. festzustellen, wurden ferner noch Rhodankalium, Glycerin, Harnstoff, Alanin, Lecithin, dann Salze, wie $MgCl_2$, $MgSO_4$, $NaNO_3$, KBr, Na_2SO_4, in den Bereich der Unterss. gezogen. Sie wurden in isotonischen Lsgg. verwendet und ihre Wrkg. mit der von Molkenverdünnungen verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabellen niedergelegt. Im allgemeinen ergibt sich, dafs in der Gleichung des Zeitgesetzes $L^n \cdot T =$ konst. der zu L gehörige Exponent je nach den vorhandenen Lösungsgenossen variabel ist. Die einfachste Form des Zeitgesetzes mit $n = 1$ gilt in ausgezeichneter Weise für die in der Milch vorliegende Mischung. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 485—507. Dez. 1905. Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.)

Rona.

C. Delezenne, **H. Mouton** und **E. Pozerski**, *Über anomales Verhalten einiger durch Papain hervorgerufenen Proteolysen.* Fügt man zu rohem Eiereiweifs oder zu Blutserum eine Lsg. von *Papain* (getrocknete Säfte von Carica quercifolia oder Papain Merck), und setzt man das durch Essigsäure schwach angesäuerte Gemisch alsbald der Temperatur von 100° aus, so findet man bei genügender Fermentmenge, dafs der gröfste Teil der Eiweifskörper durch Hitze unkoagulabel ist. Die Umwandlung der Eiweifskörper tritt momentan ein, eine Beeinflussung der Rk. im Temperaturintervall 0—40° konnte nicht nachgewiesen werden. Die Menge der umgewandelten Substanz ist der Quadratwurzel der zugesetzten Fermentmenge — entsprechend der Schütz-Borissowschen Regel — deutlich proportional. Vorheriges

Kochen der Papainlsg. hebt die Wrkg. auf. Das Filtrat von den koagulablen Eiweifskörpern enthält sekundäre Albumosen (2/3 oder 3/4 der Gesamtmenge) und Peptone. — Läfst man das Gemenge Albumin-Papain bei 15—20° oder bei 40°, bevor man es auf 100° erhitzt, einige Zeit stehen, so findet man, dafs die Rk., anstatt weiter zu gehen, im Gegenteil rückwärts schreitet. Die Menge der durch Hitze koagulablen Substanzen nimmt progressiv mit der Zeit, während welcher Eiweifs und Ferment in Berührung sind, zu, und damit parallel geht eine Abnahme der verdauten Substanzen einher. Nach einem vorhergehenden Kontakt von Eiweifsferment innerhalb 4—5 Stunden bei 15—20° findet man nicht selten die Menge des letzteren um die Hälfte geringer als bei einer kurz dauernden Versuchszeit. Mit der Art der zu verdauenden Substanz und mit der Fermentmenge variiert übrigens dieser scheinbare Rückgang innerhalb ziemlich ausgedehnter Grenzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 177—79. [15/1.*].) RONA.

O. Kellner, *Untersuchungen über die Bedeutung des Asparagins u. der Milchsäure für die Ernährung des Pflanzenfressers.* Wäre die Annahme, dafs den N-haltigen Stoffen nicht eiweifsartiger Natur der Nährwert der Kohlehydrate zukommt, richtig, so müfsten sie auch bei der Fett- und Kraftproduktion dasselbe leisten wie die Kohlehydrate. Die zur Lsg. dieser Frage in Gemeinschaft mit **A. Köhler** angestellten Verss. an Hammeln, die neben einem schwachen Mastfutter einmal 60 g *Asparagin*, das andere Mal *Milchsäure* (40 g in W. gel. S. und 15 g Calciumlaktat) als Zulage erhielten, haben jedoch gezeigt, dafs beide Verbb. als Bestandteile des Produktionsfutters irgend eine Wrkg. auf den Ansatz nicht besitzen. Für das Asparagin bleibt hiernach im allgemeinen nur der Vorteil bestehen, dafs es bei einem eiweifsarmen Futter der Verdauungsdepression entgegenwirkt u. indirekt eine kleine Menge Eiweifs erspart. Innerhalb des Produktionsfutters bis zu einem Eiweifsverhältnis von 1 : 10 liefern Asparagin und Milchsäure nur Wärme, die ungenützt abgegeben wird, da reichlich gefütterte Tiere stets einen Überfluſs an Wärme erzeugen. Durch weitere Verss. ist zu entscheiden, wie sich Aminoverbb. oder organische SS. von höherem Mol.-Gew. verhalten. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 145—48. Möckern.) MACH.

Henri Lamy und **André Mayer**, *Über die Harnmenge.* Die Verss. zeigen, dafs die Harnmenge von der Blutmenge oder der Menge des W. im Nierenblut unabhängig ist. Die Nierenzellen spielen bei der Wasserausscheidung eine aktive Rolle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 171—73. [15/1.*].) RONA.

K. Iwanow, *Über die Zuckerbildung in der isolierten Leber.* Beim Durchleiten der RINGER-LOCKEschen Fl. durch die Gefäfse der isolierten Kaninchenleber beobachtet man die Abgabe von Zucker, welcher sich in der Leber bildet, an diese Fl. Dieser Zucker ist der Hauptmenge nach Glucose; nur im Anfang der Operation läfst sich die Ggw. von Maltose und Isomaltose vermuten. Die Zuckerausscheidung ist am gröfsten bei Beginn der Operation (des Durchleitens der genannten Fl.) u. verringert sich allmählich. — Unter dem Einfluſs von Adrenalin wird die Zuckerbildung beschleunigt, während Chinin in deutlicher Weise verzögernd auf sie einwirkt.

Die Menge der Glucose, welche in der Leber gebildet und an die RINGER-LOCKEsche Fl. abgegeben wird, ist direkt proportional dem Glykogengehalt dieses Organs. Daher scheidet die Leber hungernder Kaninchen, welche fast kein Glykogen enthält, auch nur geringe MM. von Zucker aus. — Destilliertes W., welches mit dem Zellsafte nicht isotonisch ist, wäscht das Glykogen aus, indem das Zellgewebe stark maceriert und verändert wird. Zucker wird nur in geringer Menge

abgegeben, dafür aber ein oder mehrere diastatische Fermente, die Stärke in rechtsdrehenden, mit Hefe vergärbaren Zucker umwandeln; dieselbe Wrkg. zeigt auch eine Kaninchenleber, durch deren Gewebe vorher einige Stunden LOCKEsche Fl. geleitet worden ist. — Man kann also als nächstliegenden Grund für die Zuckerbildung in der isolierten Leber die Wrkg. von Fermenten, die in den Leberzellen erzeugt werden, ansehen.

Die Theorie von SEEGEN, nach welcher der Zucker in der isolierten Leber aus Eiweifs und Fett gebildet werden soll, findet durch die Verss. des Vfs. keine Bestätigung. (St. Petersburg. Lab. von Prof. KRAWKOW. 133 S.) LUTZ.

F. Battelli u. **L. Stern**, *Neue Untersuchungen über die durch tierische Gewebe bei Gegenwart von Eisensalzen hervorgerufenen Oxydationen.* In Verfolg früherer Unterss. (vgl. S. 124 und 254) zeigen Vff., dafs H_2O_2 Harnstoff in Ggw. von Ferrisulfat nicht oxydiert, während die Kohlehydrate und Fettsäuren vollständig bis zur B. von CO_2 und W. oxydiert werden. Die Analogie zwischen den Oxydationen im Tierkörper und denen, hervorgebracht durch das System H_2O_2-Ferrisulfat, wird dadurch neuerlich hervorgehoben. — Die Oxydation der Milchsäure durch Gewebebrei bei Ggw. von Ferrisulfat bleibt bei Abwesenheit von Sauerstoff aus. Man könnte annehmen, dafs in den Geweben ein *Peroxydogen* vorhanden ist, das in Ggw. von O das H_2O_2 entstehen läfst. Dieses Peroxydogen ist haltbarer bei alkal. Rk., während es im sauren Medium schnell zerstört wird. Für das Ferrisulfat gibt es ein Optimum der Konzentration (1 : 500 ccm Organemulsion) bei der Oxydation der Milchsäure durch Organbrei. Die Temperaturgrenzen dabei sind 15—65°. Bei einer höheren Temperatur wird das Peroxydogen wohl vernichtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 175—77. [15/1.*].) RONA.

B. Slowzow, *Über die Resorption des Lecithins aus dem Darmkanal.* Verss. an Hunden stellten fest, dafs ein Teil des mit der Nahrung eingeführten Lecithins in die Lymphe übergeht. Das Lecithin wird durch Pankreassaft, und zwar durch das Steapsin verseift. Eine Abspaltung des Cholins tritt bei durch die Aufbewahrung veränderten, nicht bei frischen Lecithinpräparaten ein. Im ersteren Falle erfolgt sie aber auch durch die gekochte alkal. Fermentlsg. Lecithalbumine werden durch Pepsin-HCl verändert. Im zuerst gebildeten Acidalbumin scheint das Lecithin noch an Eiweifs gebunden zu sein. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 508—13. Dez. 1905.) RONA.

Marco Almagia, *Zur Lehre vom Harnsäurestoffwechsel. I. Mitteilung. Über die Zersetzung der Harnsäure durch die Organe des Säugetiers.* Vf. verfolgte bei seinen Unterss. den Abbau der Harnsäure durch Organbrei. Abgewogene Portionen von Organbrei des Pferdes wurden mit einer Lsg. von Natriumurat von bekanntem Gehalt zusammengebracht, unter Zusatz von Toluol anhaltend geschüttelt und verschieden lange Zeit bei 37° gehalten. Zuletzt wurde filtiert, enteiweifst und im Filtrat die Harnsäure nach LUDWIG-SALKOWSKI ermittelt. Die Verss. zeigen, dafs das Vermögen, Harnsäure zu zers., in den Organen des Pferdes sehr verbreitet ist. Anscheinend am stärksten bei der Leber, dann folgen in absteigender Reihe Niere, Lymphdrüsen, Leukocyten, Muskeln, Knochenmark, Milz, Schilddrüse. — Gehirn u. Pankreas zeigen unter gleichen Bedingungen Harnsäurevermehrung. Vf. nimmt, in Übereinstimmung mit SCHITTENHELM (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 251; C. **1904**. II. 960), an, dafs im Pankreassaft, vielleicht auch in anderen Organen, zwei entgegengesetzte Prozesse (anfangs Produktion, später Zerstörung der Harnsäure) verlaufen. Organbrei ist ungleich wirksamer als der nahezu zellenfreie Preſssaft. — Wurde Harnsäure in alkal. Lsg. bei 37° verschieden lange stehen gelassen, so er-

hielt Vf., falls ein Überschuſs an Alkali zugefügt wurde, mehr oder weniger deutliche Glyoxylrk. mit Indol und kons. H_2SO_4; ebenso beim Kochen von Harnsäure mit NaOH, Na_2CO_3, NH_3. — Der Abbau der Harnsäure durch Alkali erfolgt sonach, wenigstens zum Teil, über die Glyoxylsäure. Der Abbau der Harnsäure durch die Organe kommt wohl auf gleichem Wege zu Stande, da die Glyoxylrk. in vielen Verss., wo eine nicht alkal. reagierende Harnsäurelsg. mit Organbrei zusammengebracht worden war, positiv ausfiel. Bei Kaninchen tritt nach intraperitonealer Injektion von 2—5 g Harnsäure im Harn die Glyoxylrk. auf. Auch im Harn eines Gichtikers konnte sie gefunden werden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 459—62. Dezember 1905. Straſsburg. Physiolog. Inst.) Rona.

Wilhelm Pfeiffer, *Zur Lehre vom Harnsäurestoffwechsel. 2. Mitteilung. Über die Zersetzung der Harnsäure durch menschliches Nierengewebe.* Im Anschluſs an die Unterss. von Wiener (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **42**. 375; C. **99**. II. 262) über Zers. und B. der Harnsäure im Tierkörper unternahm Vf., das Verhalten der Niere der zugesetzten Harnsäure gegenüber zu untersuchen; die Versuchsanordnung u. Best. der Harnsäure geschah nach der Vorschrift von Wiener. Die Unterss. ergeben ein recht beträchtliches Harnsäurezersetsungsvermögen (bis 98%) für Schweinenieren sowohl, als auch für Menschennieren. Hundeniere zers. hingegen Harnsäure nur in geringem Maſse (zwischen 14 und 19%). (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 463—65. Dezember 1905. Hamburg. Physiolog.-chem. Inst.) Rona.

Marco Almagia, *Zur Lehre vom Harnsäurestoffwechsel. 3. Mitteilung. Über das Absorptionsvermögen der Knorpelsubstanz für Harnsäure.* Im Hinblick auf die bei der Gicht vorkommende Ablagerung von Uraten, vor allem im Hyalin- und Faserknorpel, untersuchte Vf., ob und unter welchen Bedingungen die n. Knorpelsubstanz die Fähigkeit hat, harnsaure Salze aufzunehmen und abzulagern. Dünne Knorpelschnitte wurden in neutrale Lsgg. von Natriumurat von bekanntem Gehalt verschieden lange Zeit liegen gelassen u. dann neuerdings der Gehalt der Lsg. an Harnsäure bestimmt. Die Verss. zeigen, daſs die Gelenkknorpelsubstanz aus sehr verd. Lsgg. von harnsaurem Natrium, sehr erhebliche Mengen von Urat aufzunehmen und in kristallinischer Form abzulagern vermag. Auch für Knorpel der Nasenscheidewand, des Kehlkopfs u. für Sehnen (sämtlich vom Pferde) konnte das Aufnahmevermögen für Urat, hier jedoch ohne kristallinische Ablagerung, nachgewiesen werden. Das wechselnde Auftreten und Ausbleiben der Kristallisation der Urate ist, wie Verss. zeigen, nicht allein von der Temperatur, sondern von noch teils unbekannten Faktoren abhängig. Der Prozentgehalt der Knorpelsubstanz an Harnsäure, die bei Körpertemperatur nach einigen Tagen aufgenommen wurde, übersteigt den der zurückgebliebenen Harnsäurelsg. um das 8—50-fache. — Das besonders hohe physikalische oder chemische Absorptionsvermögen der Knorpelsubstanz für Urate, bei gleichzeitigem Unvermögen derselben, die Harnsäure zu zerlegen, ist eine n. Erscheinung u. kommt nicht der Gicht allein zu. — Nach Injektion erheblicher Mengen Harnsäure in die Peritonealhöhle von Kaninchen war die Murexidrk. in den Gelenkknorpeln fast immer positiv, während sie in der Leber, Milz, den Muskeln u. Lungen fehlte. — Anhäufung von Uraten im Knorpel des Gichtkranken ist der Ausdruck eines vorübergehend oder dauernd erhöhten Uratgehaltes der Gewebesäfte. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 466—72. Dez. 1905. Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) Rona.

A. Jodlbauer, *Weitere Untersuchungen, ob eine „Dunkelwirkung" der fluoreszierenden Stoffe statt hat.* (Vgl. Arch. f. klin. Med. **82**. 543; Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Therap. **15**. 263; C. **1905**. II. 61. 1737.) Die Angabe von

STRAUB (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 583; C. **1904**. II. 655), daſs fluoreszierende Stoffe (Eosin u. Chinin) Jod aus Jodkalium auch im Dunkeln abzuspalten vermögen, ist bereits früher (l. c.) widerlegt worden. Neuere Verss. haben die von TAPPEINER, dem Vf. und ihren Mitarbeitern festgestellten Tatsachen von neuem bestätigt. So enthält die vorliegende Arbeit Unterss. über die Jodabspaltung aus KJ unter Anwendung von $^1/_{1000}$- und $^1/_{10000}$-molek., dichloranthracendisulfosaurem Natrium und von $^1/_{2000}$- und $^1/_{10000}$-molek. Eosin. Das Resultat war, daſs eine Dunkelwirkung der beiden fluoreszierenden Substanzen innerhalb der Versuchszeit (14 Tage) nicht wahrzunehmen war. Dasselbe Ergebnis lieferten Verss. an Diastase u. an Ricin; bei letzterem wurde die Beeinflussung der agglutinierenden Wrkg. auf Blut untersucht. Im Dunkeln fand weder eine Veränderung des diastatischen Vermögens des Enzyms, noch eine Schwächung des Agglutinierungsvermögens des Toxins statt.

Die drei Versuchsreihen haben eine Dunkelwrkg. der fluoreszierenden Stoffe, welche mit der photodynamischen Erscheinung Beziehungen hat, nicht dargetan. (Arch. f. klin. Med. **85**. 395—98. 30/11. 1905. München.) PROSKAUER.

A. Jodlbauer und **H. v. Tappeiner**, *Über die Wirkung fluoreszierender Stoffe auf Toxine.* Die Abhandlung berichtet über die Verss., die bereits in einzelnen Mitteilungen kurz erschienen sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3035; Arch. f. klin. Med. **82**. 543; C. **1903**. II. 928; **1905**. II. 60.) Sie wurden teils auſserhalb des Organismus, teils innerhalb desselben angestellt. Als Zusatzsubstanz dienten Fluoresceïn-Na, Eosin, Erythrosin, Dimethylphosphinchlorid, Chinolinrot, Harmalinchlorid, Äskulin, Azobordeaux, Fuchsin, Azofuchsin, Akridin, Äskulin, Anthracenderivate u. dgl.

Die *agglutinierende Wirkung des Ricins* nahm im Dunkeln bei Ggw. photodynamisch wirkender Substanzen bei 6tägiger Beobachtung nicht ab, am Lichte war sie schon am 1. Tage in vielen Fällen unvollständig, am 6. Tage überall aufgehoben. Nur bei Äskulin blieb das Agglutinierungsvermögen völlig erhalten; ebenso bei dem nicht fluoreszierenden Azobordeaux, Azofuchsin und Fuchsin. — Die Allgemeinwrkg. des Ricins auf Tiere wurde durch Fluoresceïn, Eosin, Harmalin und Chinolinrot im zerstreuten Tageslichte so weit aufgehoben, daſs die 5—10fache letale Dosis von den Tieren ertragen wurde. Dimethylphosphin wirkte nur verzögernd auf den Todeseintritt, wahrscheinlich weil von den erregenden brechbaren Strahlen zu wenig durch die dickwandige Flasche dringen konnte. Äskulin u. die 3 nicht fluoreszierenden Farbstoffe waren völlig unwirksam.

Die hämolytische Wrkg. des *Crotins* war durch fluoreszierende Substanzen (Fluoresceïn, Eosin, Rose bengale) im Lichte aufgehoben. Bei Anwendung von zerstreutem Tageslichte gehörten hierzu lange Expositionen. Äskulin, auch Akridinchlorid hatten keine Wrkg.

Von Eosin und dichloranthracendisulfosaurem Na wurde das *Diphtherietoxin* durch 3tägige Belichtung im zerstreuten Tageslichte mäſsiger Intensität so geschädigt, daſs Meerschweinchen nach Injektion der 120fachen letalen Dosis gesund blieben. Schwächer wirkten Fluoresceïn und Methylenblau. Es ist wahrscheinlich, daſs das Toxin durch die photodynamische Rk. eine Zustandsveränderung erlitten hat, welche nach der Auffassungsweise von EHRLICH dadurch charakterisiert wäre, daſs die toxophore Gruppe rascher, als die haptophore zerstört wird. In den Beobachtungen über die schützende Wrkg. von photodynamisch unwirksam gemachtem Diphtherietoxin gegenüber der Toxininjektion liegen nach Vff. vielleicht die ersten Ansätze zu einem neuen Hilfsmittel für das Studium der Immunitätsrkk.

Tetanustoxin wurde durch 3tägige Exposition mit Eosin im zerstreuten Tageslicht mäſsiger Intensität so geschädigt, daſs Mäuse nach subkutaner Injektion der

2—10fach letalen Dosis am Leben blieben. Licht allein hatte auf das Toxin nicht merkbar schädigend gewirkt. — Eosin im Lichte wirkte stark schädigend auf *Tetanusantitoxin*.

Es folgen Untersuchungen über die fluoreszierenden Stoffe, welche zur Sensibilisation im tierischen Gewebe optisch am besten geeignet sind. Die Verss. sollten dartun, in welchem Maſse die Tiefenwrkg. bei Anwendung von fluoreszierenden Stoffen, welche in verschiedenen Spektralbezirken absorbieren, sich ändert. Als Reagens dienten Paramäcien und als Versuchsobjekt das Ohr des lebenden Kaninchens. Das im Ultraviolettblau absorbierende dichloranthracendisulfosaure Na hatte nach 2 Stunden Exposition noch nicht merkbar gewirkt, das im Grün absorbierende Eosin die Paramäcien eben getötet, das im Rot absorbierende Methylenblau Tod und Zerfall der Paramäcien schon nach $1^1/_2$ Stunden hervorgebracht. Für Tiefenwrkg. sind mithin jene fluoreszierenden Stoffe am besten geeignet, deren Absorption möglichst weit vom stärker brechbaren Ende des Spektrums entfernt liegt.

Schlieſslich wurden Verss. an mit Ricin und Diphtherietoxin vergifteten Tieren angestellt. Nach subkutaner Injektion von Diphtherietoxin in einfacher letaler Dosis, 3 Stunden nach der an derselben Stelle erfolgten Applikation der fluoreszierenden Substanz, blieben die Tiere am Leben. Bei gleichzeitiger Injektion der letzteren Substanz u. des Toxins an verschiedener Stelle war das Ergebnis weniger befriedigend. Ähnlichen Verlauf nahmen die Verss. mit Ricin. (Arch. f. klin. Med. **85**. 399—415. 30/11. 1905. München.) PROSKAUER.

Samuel Bondi und **Martin Jacoby**, *Über die Verteilung der Salicylsäure bei normalen und infizierten Tieren*. Vff. beschäftigten sich mit der Verteilung der Salicylsäure im Organismus. Die Salicylsäure — daneben in einigen Verss. salicylsaures Na, Aspirin u. Aminosalicylsäure — wurde Kaninchen in Emulsion per os oder subkutan zugeführt. Zur vollkommenen Extraktion der Salicylsäure aus den Organen werden diese mit durch H_2SO_4 angesäuertem W. gekocht, mit A. versetzt u. einen Tag stehen gelassen; die Hauptmenge der S. wird mit Alkali neutralisiert und dann der mit Soda alkal. gemachte Organbrei filtriert und mit viel W. nachgewaschen, das Filtrat und Waschwasser auf dem Wasserbad völlig eingedampft. Der Rückstand wird noch wiederholt mit angesäuertem A. extrahiert und wie oben behandelt. Der neuerliche Abdampfrückstand wird mit wenig W. aufgenommen, schwach mit H_2SO_4 angesäuert und mit einer verd. Bleizuckerlsg. gefällt. Die angesäuerten Filtrate werden ausgeäthert. Die Anwesenheit der Salicylsäure wurde mit Eisenchlorid geprüft u. die Stärke der Rk. verglichen (cf. Original). Die Verss. ergeben, daſs in allen untersuchten Fällen das Blut den höchsten relativen Gehalt an Salicylsäure besitzt; relativ hoch ist auch der Gehalt der Gelenke an Salicylsäure, namentlich bei (durch Staphylococcus aureus) infizierten Tieren. Die Salicylsäure konnte aufserdem in vielen Organen, wenn auch zum Teil nur in Spuren, die durch Blutreste erklärt werden könnten, nachgewiesen werden. — Auch bei Zufuhr des Na-Salzes, wie bei der von Aspirin und Paraaminosalicylsäure, konnten im Blut u. in den Gelenken deutliche Mengen von Salicylsäure oder Salicylsäurederivaten nachgewiesen werden. Infizierte Tiere scheinen die Salicylsäure langsamer auszuscheiden als normale. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 514—26. Dez. 1905. Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. Bréaudat, *Die Trinkwässer der Stadt Saigon (Cochinchina)*. Die vom Vf. ausgeführte, eingehende Unters. der Wasserleitung von Saigon hatte folgendes

Ergebnis. Das Grundw., welches der Stadt Saigon das Trinkw. liefert, wird in chemischer, wie in bakteriologischer Beziehung durch Tagesw. verunreinigt. Dieses Trinkw. enthält während des ganzen Jahres HNO_3 in Form von Nitraten; 1903—1904 wurden 5—23 mg HNO_3 im l gefunden. Infolge seines Gehaltes an Chloriden u. vor allem an Nitraten greift das W. die Bleileitungen an, u. zwar um so mehr, je höher die Temperatur u. je gröfser der Salzgehalt des W. ist, ferner je länger das W. mit den Leitungen in Berührung bleibt, je stärker das Metall angefressen, und je gröfser der Luftgehalt der Leitungen ist. Die Anzahl und Natur der gebildeten Bleiverbb. schwankt mit den gleichen Ursachen. Im Schlamm der Röhren fand sich Bleioxyd, Hydrocarbonat, Nitrit, etwas Chlorid und Nitrat. Es kann also in dem W. an Bleiverbb. gel. sein: Nitrit, etwas Nitrat, Nitrosonitrat und Chlorid. In einem W. welches 17 Stunden in den Röhren gestanden hatte, fand Vf. 2,80 mg Pb in gel. Form. Bleibt dieses W. in Ggw. von Luft in Berührung mit Fe, Cu oder Zn, so gehen seine Alkalinitrate ganz oder teilweise in Nitrite über. In Ggw. von organischen Stoffen reichert sich das W. unter der Einw. von Fermenten an Nitriten und NH_3 an. Die fortwährende Zuführung von Nitrit, selbst in kleiner Menge, erscheint dem Vf. auf Grund von Vers. eine grofse Gefahr für die Gesundheit der Bevölkerung zu sein.

Da der Krankheitsstand und die Sterblichkeit in regelmäfsigen Zwischenräumen entsprechend dem regelmäfsigen Abflufs der Chloride und Nitrate in das Grundw. zu- und abnimmt, so glaubt Vf. annehmen zu dürfen, dafs die schlechten Gesundheitsverhältnisse in der Stadt Saigon in erster Linie auf die Umwandlung dieser Salze in giftige Verbb. und die beständige Einw. der letzteren auf den Organismus der Einwohner zurückzuführen ist. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 49—60. 16/1.) DÜSTERB.

Thomann, *Über Schwefelwasserstoffbildung in Mineralwässern.* Vf. berichtet über eine Arbeit von GOSLINGS, nach der wahrscheinlich Mikroorganismen die B. von H_2S in auf Flaschen abgefüllten Mineralwässern verursachen, während NUSSBERGER die Ursache in der Reduktion von Sulfaten durch die in jedem W. vorkommenden organischen Substanzen sucht. GOSLINGS stellte fest, dafs unter Umständen unsterilisiertes Stroh, vielleicht auch Sand, die B. von H_2S hervorruft, und fand im Passugger W. zwar keine aerobwachsenden, sulfatreduzierenden Organismen, aber ein anaerobes, sulfatreduzierendes Spirillum in Begleitung einer verflüssigenden Bakterienart. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 5—6. 6/1.) BLOCH.

Emil Tischler, *Über die Akremninseife als Mittel zur Bekämpfung der Bleigefahr.* Die von den Chemischen Werken Dr. C. ZERBE in Freiburg i. B. in den Handel gebrachte *Akremninseife* enthält l. Sulfide, die die giftigen Verbb. des Bleies in dunkles, ungiftiges *PbS* umwandeln. Beim Waschen der Bleiverbb. enthaltenden Hände mit dieser Seife verrät sich sofort die Ggw. von Pb durch die Dunkelfärbung. Beim Waschen mit gewöhnlicher Seife bleibt das Pb als unl., giftige Bleiseife der Haut anhaften; nach Vorbehandlung mit Akremninseife kann aber die Reinigung mit gewöhnlicher Seife und Sand leicht beendet werden. Beim Liegen der Akremninseife an der Luft tritt Unwirksamkeit derselben ein, doch erstreckt sich diese Oxydation nur auf eine dünne Schicht. Nach praktischen Erfahrungen im Betriebe (in Setzerabteilungen und in der Schriftgiefserei) der k. k. Hof- u. Staatsdruckerei kann die Anwendung der Akremninseife in allen Betrieben, wo Pb und seine Verbb. benutzt werden, und die Gefahren einer Bleivergiftung eintreten können, empfohlen werden. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 19—20. 15/1. Chem. Lab. k. k. Hof- und Staatsdruckerei Wien.) ROTH-Breslau.

v. Soxhlet, *Die Gerinnung schwach saurer Milch beim Kochen.* In Gemein-

schaft mit **Anton Scheibe** wurden Unterss. über die Ursache der Gerinnung von anscheinend noch frischer u. unzers., im Beginnung der Säuerung stehender Milch beim Aufkochen angestellt. Hierbei hat sich gezeigt, daſs sie auf der B. einer unl. Verb. von Kaseïn mit l. Ca-Salzen beruht. Die zuerst bei der Milchsäuerung gebildeten Säuremengen lösen das suspendierte Dicalciumphosphat unter B. von Monocalciumphosphat und eines neutralen Ca-Salzes der entstehenden oder zugesetzten S. Zur freiwilligen Gerinnung frischer Milch sind meistens 60 ccm einer n. Säure auf 1 l erforderlich, zur Gerinnung in der Hitze nur $^1/_8$ dieser Menge. Die gleiche Erscheinung tritt nach Zusatz der doppelten Menge von der n. Lsg. eines l. Ca-Salzes auf. Der Kaseïnnd. enthält in der Trockensubstanz bei freiwilliger Säuerung 0,2% CaO (herrührend von dem noch eingeschlossenen Serum), beim Gerinnen schwach saurer oder angesäuerter Milch durch Kochen 3% CaO, beim Gerinnen frischer Milch durch Zusatz von l. Ca-Salzen 3,5—4% CaO. Hierin liegt ein weiterer Beweis für die B. einer unl. Verb. des Kaseïns mit l. Ca-Salzen. Die mit l. Ca-Salzen erzeugten Ndd. enthalten nur deshalb etwas mehr CaO, weil l. Ca-Salze die Menge des suspendierten unl. Kalkphosphats etwas vermehren. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 151—52. München.) MACH.

John Golding und **Ernest Feilmann**, *Verderben von Milch infolge Verunreinigungen durch Kupfer.* Kupfer wird ganz besonders bei Ggw. von Luft durch Milch angegriffen u. geht im Verhältnis 1 : 10^6 bis 100 : 10^6 in Lsg. Frische Milch neigt dann innerhalb 16—18 Stdn. zur Entw. eines mehligen Geruches, der zum Teil seine Ursache in Mikroorganismen zu haben scheint, die sich bei Ggw. von Cu entwickeln. Die Entw. der Milchorganismen wird dadurch gehemmt. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1285—86. 30/2. [29/11.*] 1905. New-York.) LEIMBACH.

H. D. Gibbs und **C. C. James**, *Über das Vorkommen von Arsen in Weinen.* Bei der Unters. kalifornischer Rotweine wurden Vff. durch das häufige V. von Teerfarbstoffen veranlaſst, gewisse Proben auch auf die Anwesenheit von *Arsen* zu prüfen. Dabei wurde auffallenderweise auch in einigen Proben, die sonst frei von fremden Beimengungen waren, Arsen gefunden. Vff. haben daraufhin eine gröſsere Anzahl verschiedener Weine auf die Anwesenheit von As geprüft. Von 329 untersuchten Proben wurden 38 als arsenhaltig befunden. Von diesen As-haltigen Proben waren 19 Flaschenweine, während 19 dem Faſs entnommen worden waren. Der quantitativ ermittelte Arsengehalt betrug in maximo 1 : 20000000. (Bei späteren Unterss. wurden noch gröſsere Mengen gefunden, in einem Falle sogar 1 : 2500000.) Von der englischen Kommission zur Untersuchung der nach dem Genuſs von Bier beobachteten Arsenvergiftungsfälle ist als zulässige Grenze für den Arsengehalt von Bieren ca. 1 : 7000000 festgesetzt worden. Da Wein in bedeutend geringeren Mengen genossen zu werden pflegt, als Bier, wäre es zu weitgehend, die gleiche Anforderung auch an Wein zu stellen. Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt jedenfalls As nie in so groſsen Mengen in Weinen vor, daſs es toxische Wrkgg. hervorbringen könnte. Der As-Gehalt mancher Weine kann nach Ansicht der Vff. nicht in allen Fällen auf dieselbe Quelle zurückgeführt werden. Als wahrscheinlichste Quellen sehen Vff. an: bei Weinstöcken angewendete arsenhaltige Besprengungsmittel, den zum Schwefeln der Weine und Gefäſse benutzten Schwefel und vielleicht auch das zum Reinigen der Flaschen benutzte Bleischrot. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1484—96. Dez. [9/7.] 1905. San Francisco. Cal., Food Lab. of the Board of Health.) ALEXANDER.

A. Trillat, *Über die Bedeutung der Oxydation des Äthylalkohols beim Altern der Branntweine und Weine.* Aus früher veröffentlichten Verss. des Vfs. (C. r. d.

l'Acad. des sciences **136**. 171; Bull. Soc. Chim. Paris [4] **39**. 35 etc.; C. **1901**. II. 26. 178; **1902**. I. 21; **1903**. I. 438) ging hervor, daſs Äthylalkohol u. auch höhere Alkohole der Fettreihe, gesättigte und ungesättigte, sowie selbst Alkohole der aromatischen Reihe sich in vielen Fällen spontan unter B. von Aldehyden oxydieren können. Vf. erinnert in dieser Beziehung an einige ältere Verss. mit Äthylalkohol, welche diese leichte Oxydierbarkeit illustrieren. — Aber auch der *Acetaldehyd* unterliegt sehr oft und leicht der Oxydation zu Essigsäure. Durch einfaches Schütteln verd. wss. Legg. des Acetaldehyds mit Luft, durch Dest. oder Kontakt mit porösen Substanzen erhielt Vf. in wechselnden Mengenverhältnissen Essigsäure, vielfach sogar in theoretischer Ausbeute. Auch durch einfaches Stehen von Aldehydlsgg. wird Essigsäure gebildet. — Die Oxydation des A. zu Acetaldehyd u. Essigsäure beschränkt sich nicht auf die B. dieser beiden Körper; es entstehen durch Wechselwrkg. von A. und Aldehyd *Acetale*, ebenso wie aus A. u. Essigsäure Ester. Alle diese Erscheinungen stehen in Beziehung zu den durch das Altern hervorgerufenen Veränderungen der Branntweine und Weine.

Die B. von *Acetalen* bei der Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden wurden besonders für Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Amylalkohol sicher nachgewiesen. Die B. von Diäthylacetal als Nebenprod. bei der Dest. von A. im Grofsen wurde übrigens schon von GEUTHER (LIEBIGs Ann. **76**. 62) und KRAEMER u. PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**. 43; **4**. 787) erwähnt. Die Richtigkeit dieser Beobachtung ist dann von KEKULÉ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 718) angezweifelt worden; er hielt das vermeintliche Acetal für Paraldehyd. Die Verss. des Vfs., welche er zur Aufklärung dieser Frage ausgeführt hat, haben ergeben, daſs die *Acetale* sich mit grofser Leichtigkeit, besonders bei Ggw. bestimmter aktivierender Substanzen ($FeCl_3$, HCl), aus A. und Aldehyd bilden. — In allen Likören und Branntweinen sind die Bedingungen für die B. von Acetalen in hervorragendem Maſse gegeben. Vf. hat sich daher der Aufgabe unterzogen, den Nachweis für die Ggw. dieser Körper zu erbringen, u. dies ist ihm in einer gröfseren Zahl von Fällen gelungen. Er bediente sich als Reagens des Dimethylanilins in Ggw. von verd. H_2SO_4; in Fällen der Anwesenheit von Acetalen traten Blau- u. Grünfärbungen ein, die auf B. von Basen nach dem Typus: $(CH_3)_2N(C_6H_4)CH_2CH(C_6H_4)N(CH_3)_2$ zurückzuführen sind. — Aus diesen Resultaten folgt, daſs beim Altern der Liköre die primär gebildeten Aldehyde nach und nach infolge Sekundärbildung von Acetalen verschwinden. Die Acetale haben einen ausgeprägt aromatischen Charakter. Das Aroma gewisser Acetale ist noch bei einer Verdünnung von 1 : 10000 wahrnehmbar. — Die Umwandlungen des A. beim Lagern der Branntweine bestehen demnach in 3 Phasen: B. des Aldehyds aus A. und O, B. des Acetals aus Aldehyd und A. und B. der Ester. Bei den Weinen ist der Vorgang des Alterns noch komplizierter; hier spielen auſser den vorbesprochenen Einflüssen die von MATHIEU (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucre et Dist. **22**. 1285; C. **1905**. II. 782) erwähnten Oxydasen eine wichtige Rolle. Eine besondere Bedeutung kommt dem Acetaldehyd bei den verschiedenen, oft beobachteten Veränderungen der Weine zu, wie Verlust des Geschmacks, Entfärbung etc. Vf. hat zunächst experimentell nachgewiesen, daſs durch den Einfluſs von Mycoderma vini der Aldehydgehalt eines Weines bedeutend zunimmt. Solche Weine, mit einem Überschuſs an Aldehyd, trüben sich nach mehreren Tagen unter Entfärbung. Sie zeigen aber unter Umständen eine zweite Eigentümlichkeit, sie werden auſserordentlich bitter; jedoch ist zur Hervorbringung dieser Erscheinung noch die Ggw. gewisser mineralischer Salze, besonders K-Salze, nötig. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucre et Dist. **23**. 495—503. Nov. 1905. Lüttich. Vortrag auf dem internat. Kongreſs für Zucker- und Spiritusindustrie 7/7. 1905.)

HÖNIGSBERGER.

K. Farnsteiner und **P. Buttenberg**, *Zur Frage des Überganges von Borsäure*

aus dem Futter in die Organe und das Fleisch der Schlachttiere. Mehrfach ist die Möglichkeit behauptet worden, daſs in manchen Gegenden — besonders in Amerika soll dies der Fall sein — die an die jungen Schweine zu verfütternde Magermilch aus Sammelmolkereien mit Borsäure konserviert werde, und daſs auf diese Weise das Fleisch der Tiere borsäurehaltig werden könne. Zur Lösung der Frage wurden 2 Schweine etwa $^1/_4$ Jahr lang mit einem Gemenge von Gerstenschrot, Magermilch und Kartoffeln gefüttert, welchem täglich bis 0,75 g Borsäure hinzugesetzt wurde. Von den geschlachteten Tieren wurden Blut, Herz, Leber, Niere, Milz, Flaum. Bauchfleisch, Hinterschinken, Vorderfuſs, Borsten, Galle, Knochen vom Vorderfuſs, Urin in sorgfältigster Weise auf einen Gehalt an Borsäure untersucht, indem dieselben in Mengen von 50 g — von der Galle wurden 30—40 g, von dem Urin 220, bezw. 40 ccm angewandt — mit ausreichenden Zusätzen von Ätznatron verascht und die Lsg. der Asche auf 10—15 ccm gebracht wurde. Hierbei wurde beachtet, daſs der Gehalt an freier HCl etwa 2,5% betrug. Diese Fll. wurden mit empfindlichem Kurkuminpapier auf Borsäure geprüft. Nur bei dem Urin konnte eine Rk. auf Borsäure erhalten werden, in allen übrigen Fällen traten auch nicht einmal Andeutungen der Ggw. von Borsäure auf. BEYTHIEN fand in den Organen eines Hundes u. eines Kaninchens, welche mit borsäurehaltiger Nahrung gefüttert waren, bestimmbare Mengen (0,01—0,04%) Borsäure. Da nähere Angaben über die Dauer der Fütterung und die verabreichten Mengen Borsäure fehlen, so läſst sich nicht sicher beurteilen, welche Bedeutung diesen Unterss. beizumessen ist. Da aber bei den 6000 im Laufe der letzten Jahre von den Vff. untersuchten Fleischproben Borsäure nur höchst selten gefunden wurde, befestigen die oben mitgeteilten Ergebnisse die Überzeugung der Vff., daſs, wenn mit Hilfe der Kurkumark. Borsäure in einer im Handel befindlichen Fleischware nachgewiesen ist, die Ggw. dieses Stoffes immer auf einen absichtlichen oder unabsichtlichen Zusatz zurückzuführen ist. In einigen dieser Fälle z. B. stammte die Borsäure nachweislich aus dem mit Borsäure durchtränkten Holze der Fässer oder Kisten, in welchen das Fleisch verpackt war. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 8—10. 1/1. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) WOY.

Hermann Matthes und **Fritz Müller**, *Über eine neue Verfälschung von Citronensaft.* Vff. haben einen Citronensaft angetroffen, der einen Zusatz von Stärkesirup und eines phosphorsauren Salzes erhalten hatte. Sie halten die Ermittlung des Polarisationswertes nach der Inversion bei sämtlichen Fruchtsäften unbedingt nötig. Auch sollte man stets die Alkalität der Asche bestimmen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 20—21. 1/1. 1906. [15/11. 1905.] Jena. Inst. f. Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) WOY.

Medizinische Chemie.

Oscar Adler u. **Rudolf Adler**, *Zur Kasuistik der Pentosurie.* Beschreibung eines Falles von reiner chronischer Pentosurie. Der Harn enthielt auſser inaktiver Arabinose (in zwei Bestst. 0,15 und 0,29% aus dem Rohosazon berechnet) keine anderen Kohlehydrate in nachweisbarer Menge. (PFLÜGERs Arch. **110**. 625—26. 30/12. 1905. Karlsbad.) RONA.

O. Minkowski, *Über die Zuckerbildung im Organismus beim Pankreasdiabetes. Zugleich eine Entgegnung auf die wiederholten Angriffe von Eduard Pflüger.* Vf. antwortet auf die von EDUARD PFLÜGER gegen seine Arbeiten gemachten Einwände (vergl. PFLÜGERs Arch. **110**. 1; C. **1905**. II. 1551). (PFLÜGERs Arch. **111**. 13—60. 4/1. Greifswald. Mediz. Klinik.) ABDERHALDEN.

Eduard Pflüger, *O. Minkowskis neueste Verteidigung seiner über den Pankreasdiabetes aufgestellten Lehren. Eine zweite Antwort.* Vf. nimmt Stellung zu der im vorstehenden Referate mitgeteilten Verteidigung von O. MINKOWSKI. (PFLÜGERs Arch. **111**. 61—93. 4/1. Bonn. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Leo Langstein u. **Franz Steinitz**, *Laktase und Zuckerausscheidung bei magendarmkranken Säuglingen.* Wie Unterss. der Vff. zeigen, sistiert die Laktasebildung selbst bei schwer magendarmkranken Säuglingen nicht. Im Harn dieser konnte *Milchzucker* und *Galaktose* nachgewiesen werden, ein Teil des zugeführten Milchzuckers wird also ungespalten resorbiert und führt zu einer *Laktosurie*. Wohl die Hauptmasse der Laktose wird der Resorption durch Vergärung entzogen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 575—89. Januar. Berlin. Breslau. Kgl. Kinderklinik.) RONA.

Kasimir Strzyzowski, *Über ein neues, abnormes Stoffwechselprodukt im Harn, bei schwerem Diabetes.* Anschliefsend an eine frühere Mitteilung (Therap. Monatshefte 1905) über das Auftreten einer grünen Fluoreszenz nach 5%igem Zusatz von offizinellem (40%) Formaldehyd zum Zuckerharn, berichtet Vf. über neue Beobachtungen diese Rk. betreffend. Unter 49 verschiedenen Fällen war die Formalinprobe 13 mal positiv; diese Fälle gehörten alle der schweren Form des Diabetes an. — Um den Farbstoff zu extrahieren, wurde der mit Bleiessig vorbehandelte Harn (1 l) mit 50 ccm offizinellem Formalin versetzt, das nach 1—2 Tagen entstandene Pigment mit Chlf. ausgeschüttelt, und die blau fluoreszierende Chlf.-Lsg. zweimal mit je 50 ccm Ammoniakwasser (1 ccm 10% NH_3 u. 100 ccm W.) gewaschen, filtriert und das Pigment durch Ausschütteln mit 40 ccm verd. HCl [1 ccm HCl (D. 1,19) und 100 ccm W.] dem Chlf. entzogen. Die wss. Lsg. wird mit NH_3 übersättigt und der Farbstoff zwecks Reinigung in Chlf. überführt. Der beim Verdampfen des Chlf. gewonnene Farbstoff wird noch mit sehr schwacher HCl extrahiert, die Lsg. filtriert. — Der im trockenen Zustande rotgelbe Farbstoff ähnelt einer schwachen Base. L. in W., Chlf., A., Essigäther, Essigsäure, Amylalkohol, Bzl., wl. in Ä., Toluol, Xylol, unl. in PAe., Schwefelkohlenstoff. — Die wss. Lsg. absorbiert den rechten Teil des Spektrums bis F., dreht die Polarisationsebene nicht. Mineralsäuren, Oxydationsmittel, nascierender H in saurer Lsg. heben die Fluoreszenz auf, dagegen sind nascierender H in alkal. Lsg., andauerndes Erhitzen bei 100° oder Zusatz von Alkalien ohne Einfluſs darauf. Die chemische Natur der Substanz ist noch unaufgeklärt. (Pharm. Post **39**. 2—3. 7/1. Lausanne. Lab. f. physiol. Chemie der mediz. Universitätsklinik.) RONA.

A. Lipstein, *Die Ausscheidung der Aminosäuren bei Gicht und Leukämie.* Bei Anwendung der Naphtalinsulfochloridmethode mit der Versuchsanordnung von EMBDEN und REESE (S. 483) konnte gezeigt werden, daſs bei Gicht u. myelogener Leukämie Aminosäuren ausgeschieden werden, deren Menge, die von IGNATOWSKI gefundene (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 371; C. **1904**. II. 1003) zwar um ein Vielfaches übertreffen, trotzdem aber innerhalb derselben Grenzen (0,93—2,93 g Aminosäureverb. auf die Tagesmenge Harn berechnet) wie die normalen Aminosäurewerte schwanken. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 527—30. Dezember 1905. Frankfurt a. M. Städt. Krankenhaus.) RONA.

Julius Donath, *Beitrag zur Landryschen Paralyse.* Aus der Arbeit muſs hervorgehoben werden, daſs sich in der Cerebrospinalfl. eines von LANDRYscher Paralyse Befallenen reichliche Mengen von fibrinogener Substanz befanden, so daſs die im Röhrchen aufgefangene Fl. sofort zu einer festen Gallerte erstarrte. Neu ist auch der Befund an Albumose darin. Ob es sich in dem mitgeteilten Falle um

Bakterienprodd. handelt, mufste unentschieden bleiben. (Wien. klin. Wchschr. 18. Nr. 50. Budapest. St. Stephanspital. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

A. Emmerling, *Über eine Methode zur Demonstration des Tongehalts des Bodens.* Vortragender beschreibt eine auf seine Anregung von **F. Sieden** ausgearbeitete Methode, die in ähnlicher Form schon von GAWALOWSKI für die Prüfung von Tonen auf ihre Eignung zur Ziegelfabrikation angegeben worden ist. Von mineralischen und humusarmen *Bodenarten* schüttelt man 30 g Feinerde in der Schlämmflasche mit W. u. färbt durch einen nach dem Tongehalt zu bemessenden Zusatz einer wss. Lsg. von Malachitgrün. Durch pendelnde und zugleich um die Längsachse rotierende Bewegung ist die B. von Wechsellagerungen zu verhindern. Bei Mergeln ist der $CaCO_3$ durch Vorbehandlung mit HCl u. Dekantieren mit W. zu entfernen. Humushaltige Böden durchfeuchtet man im Becherglas mit 30 ccm gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lsg., gibt 10 ccm kons. H_2SO_4 zu und erhitzt nach beendeter Rk. auf dem Wasserbad, bis keine Blasen mehr aufsteigen. Bei moorigen Böden ist die Operation zu wiederholen. Den Bodensatz wirbelt man mit W. auf, läfst absitzen u. dekantiert, bis die Fl. nur noch schwach sauer ist. Man erhält in der Regel eine scharfe deutliche Grenze zwischen Ton und Sand. Das Verf. ermöglicht den Vergleich verschiedener Bodenarten. Auch eine quantitative Best. ist durchführbar. Zur weiteren Beurteilung des Tons ist eine mkr. Unters. empfehlenswert. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 155—57. Kiel.) MACH.

R. Thiele, *Der Einfluß der Witterung auf die Bodenorganismen.* Die in dem vorliegenden Vortrag mitgeteilten Untersuchungsergebnisse stellen einen Teil der Arbeit des Vortragenden über die Verarbeitung des atmosphärischen N durch Mikroorganismen dar, über die S. 492 berichtet wurde. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 177—78. Breslau.) MACH.

H. Immendorff, *Über die Stallmistkonservierung.* Die unter Mitwirkung von **Linkh** und **Lemmermann** durchgeführten Verss. haben ergeben, dafs Kainit und Superphosphatgips, in Mengen von 1,5, bezw. 2 kg auf 1000 kg Lebendgewicht der Tiere angewendet, bei sonstiger guter mechanischer Pflege des Mistes so gut wie ohne Wrkg. auf die N-Verluste sind. Ein Zusatz von H_2SO_4 vermindert die Verluste zwar erheblich, ist jedoch deshalb noch keineswegs als ein für die Praxis ratsamer anzusehen. Die Verwendung von 3 kg Superphosphatgips lieferte ein erheblich besseres Ergebnis; trotz langen Lagerns waren nur Verluste von 11,6% N nachzuweisen. Allem Anschein nach leistet nicht der Gips, sondern die Phosphorsäure die Konservierungsarbeit. Am besten wirkt Torfstreu, die nur einen Verlust von 7,3% N zu Stande kommen liefs. Die Verss. zeigten ferner, dafs bei der gebräuchlichen guten Art der Stallmistpflege sehr bedeutende u. nicht zu vermeidende N-Verluste stattfinden. Über die Frage, ob der N im wesentlichen als NH_3 oder in gröfseren Mengen in elementarer Form entweicht, ist bisher noch keine Klarheit geschaffen. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 148—51. Jena.) MACH.

Hjalmar von Feilitzen, *Einige Düngungsversuche mit dem sogen. Kalkstickstoff auf Mineralboden und Moorboden und Untersuchungen über die Zersetzung des Calciumcyanamides in verschiedenen Bodenarten.* Während die vom Vortragenden angestellten Gefäfsverss. mit Gerste und Sommerweizen auf Lehm- und Sandboden,

Niederungs- u. Mischmoor eine recht gute Wrkg. des Cyanamid-N zeigten, wenn sie auch gegen die von Nitrat-N, bei einigen Böden auch gegen die von NH_3-N zurückstand, wurde auf Hochmoorboden in Gefäfs- und Freilandverss. mit Hafer und Kartoffeln nur eine äufserst geringe Wrkg. beobachtet; die Ernteteigerung betrug hier nur $^1/_{10}$ der durch Nitrat-N erzielten. Aus besonderen Verss. ging hervor, dafs ein grofser Teil des Cyanamid-N im Sandboden u. im Niederungsmoor schon nach kurzer Zeit (5 Wochen) in Nitrat-N übergeführt wurde, während seine Umwandlung im Hochmoor aufserordentlich langsam verlief. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 157—59. Jönköping.) MACH.

E. Wein, *Kalkstickstoffversuche.* Die Freilandverss., über die Vortragender berichtet, haben folgendes ergeben: Auf lehmigem Sandboden, Moorboden (Niederungsmoor mit ca. 3% $CaCO_3$) u. anmoorigem Boden wirkte der Kalkstickstoff bei Gerste ungefähr gleich wie der NH_3-N, beide standen hinter dem Nitrat-N zurück. Der CaO-Gehalt des Bodens spielte keine sehr wesentliche Rolle. Bei Gartengewächsen wirkte der Kalkstickstoff so gut wie NH_3-N. Bei vielen Gartenpflanzen, wie Salat, Rettich, den Kohlarten etc., wirkten alle 3 N-Formen ungefähr gleich gut. Ganz ausgeschlossen für Gartendüngung ist die Anwendung des Kalkstickstoffs als Kopfdünger und seine Unterbringung unmittelbar vor der Aussaat oder vor dem Stecken. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 162. Weihenstephan.) MACH.

Bartsch, *Über den Einfluſs des Kalkstickstoffs auf die Keimungsenergie.* Wurden Senf, Roggen, Weizen, Hafer und Gerste in Vegetationstöpfen mit je 8 kg Boden, von dem $^1/_2$ mit 2 g *Kalkstickstoff* vermischt war, zur Keimung gebracht, so zeigte sich bei sofort nach Unterbringung des Kalkstickstoffs erfolgender Einsaat eine Benachteiligung der Keimungsenergie, bei Senf, Hafer und Gerste auch der *Keimfähigkeit.* Auch wenn 1 Woche später gesät als gedüngt wurde, zeigte sich noch der nachteilige Einfluſs, bei Weizen u. Gerste jedoch schwächer. Bei 2 u. 4 Wochen Zwischenzeit hat jeder nachteilige Einfluſs aufgehört; bei 3 Wochen Zwischenzeit war keine ganz befriedigende Übereinstimmung zu konstatieren. Soweit die Verss. einen Schluſs zulassen, muſs daher gefordert werden, daſs zwischen Düngung und Aussaat mindestens 14 Tage liegen müssen, andererseits ist eine giftige Wrkg. des Kalkstickstoffs auf die erste Entw. der Saat zu befürchten. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 166—67. Breslau.) MACH.

A. Einecke, *Beobachtungen über die Wirkung der Alkalien auf die Entwicklung der Pflanzen.* In Gemeinschaft mit **Th. Pfeiffer** ausgeführte Vegetationsverss. sollten Aufklärung darüber bringen, ob die *Zeolithe* im Boden eine K_2O- und NH_3-Düngung über die Dauer einer Vegetationsperiode hinaus festlegen können, und wie sich die Entwicklung der Pflanzen gestaltet, wenn neben K_2O auch mit Na_2O gedüngt wurde. Es gelangte ein künstlich aus Zement und Kieselgur hergestellter Zeolith zur Verwendung. Aus den bisher gewonnenen Resultaten der 2jährigen Verss. läfst sich ersehen, daſs besonders der Calciumzeolith festlegend auf eine K_2O-Düngung wirkt. Die K- und Na-Zeolithe wurden von den Pflanzen anscheinend leichter vers. Ebenso wird eine N-Düngung in Form von $(NH_4)_2SO_4$ vom Ca-Zeolith über die Dauer einer Vegetationsperiode hinaus festgehalten. Durch Verdunstung von NH_3 treten kleine Verluste ein, gleichgültig ob die Töpfe mit oder ohne Zeolith beschickt waren. Diese Verluste sind viel kleiner als die vom Zeolith festgelegten N-Mengen. Eine NaCl-Düngung bewirkte stets eine üppigere Entw. der betreffenden Pflanzen. Den höchsten Ertrag lieferte dagegen eine Mischdüngung von NaCl und KCl in kleinen Gaben. Diese günstige Wrkg. verwischte sich bei steigenden Gaben

mehr und mehr. Das K_2O scheint bei der Reife aus dem Stroh in die Körner geschoben zu werden. Es ist ferner wahrscheinlich, daſs K_2O bis auf ein Minimum durch Na_2O ersetzt werden kann. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte. 171—72. Breslau.) MACH.

O. Lemmermann, *Über die wahrscheinlichen Ursachen, welche den verschiedenartigen Ernährungsverhältnissen der Leguminosen und Gramineen zugrunde liegen.* Man kann annehmen: 1. Die Gramineen besitzen ein nicht unbeträchtlich gröſseres Wasserdurchströmungsvermögen, daher sind sie den Leguminosen in bezug auf die Aneignung der in der Bodenfl. gel. Nährstoffe überlegen. — 2. Diesem Umstande haben sich die Leguminosen in verschiedener Weise angepaſst. Einmal dadurch, daſs sie sich durch ihre Symbiose mit Bakterien unabhängig gemacht haben von den N-Verbb. des Bodens, und zweitens dadurch, daſs sie infolge ihres ausgedehnten Wurzelsystems und durch gröſsere Acidität ihre Wurzeln sich die Nährstoffe zugänglich gemacht haben, welche den Gramineen nicht mehr oder doch weniger zugänglich sind. — 3. Wird bei Mischkulturen der beiden Pflanzenarten (*Wiesen*) durch geeignete N-Düngung das Wachstum der Gramineen einseitig und selbst auf Kosten der Leguminosen gefördert, so rührt dies daher, daſs die Gramineen, welche wegen ihres gröſseren Wasserdurchströmungsvermögens hinsichtlich der Aufnahme von K_2O und P_2O_5 günstiger gestellt sind, infolge einer N-Düngung den Leguminosen in jeder Weise bezüglich der Ernährung überlegen sind. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte. 145. Dahme i. Mark.) MACH.

Th. Pfeiffer, *Einfluſs des Asparagins auf die Milchproduktion.* Die unter Mitwrkg. von **Einecke** und **Schneider** durchgeführten Fütterungsverss. an 3 Ziegen zeigten in den ersten Versuchsreihen, daſs ein Ersatz von 60 g Aleuronat durch eine kalorisch gleichwertige Mischung von 45 g *Asparagin* und 39 g Rohrzucker keine wesentliche Verminderung der Milchmenge, bei einer Ziege sogar eine erhebliche Steigerung bewirkt hat. Dagegen sank die Fettmenge erheblich, auch war die Körpergewichtszunahme während der Asparaginfütterung eine auffallend niedrige. Eine Änderung der Konstanten des Milchfettes war nicht festzustellen. Bei der zweiten Versuchsreihe, in der das Aleuronat in ähnlicher Weise durch Asparagin + Zucker ersetzt, in einer 3. Periode jedoch ganz in Abzug gebracht wurde, sank die Milchmenge nur in der 3. Periode (minus Eiweiſs) erheblich. Es muſs angenommen werden, daſs das Asparagin einen Reiz auf die Milchdrüse ausübt und hierdurch einem schroffen Absinken der Milchmenge vorbeugt. Die Asparaginfütterung verminderte wiederum die Fettmenge stark, während der vollständige Entzug des Aleuronats nur bei einer Ziege die Fettmenge nennenswert herabsetzte. Das Asparagin wirkt daher, jedenfalls direkt in ganz spezifischer Weise deprimierend auf die Fettabsonderung. Die Eiweiſsmenge wird erst in der 3. Periode herabgesetzt, während sie durch das Asparagin nicht merklich beeinfluſst wird. Der Annahme entsprechend, daſs die auf das Asparagin entfallende Energiemenge nutzlos ist, trat eine entsprechende Verminderung der Milchtrockensubstanz bereits in der 2. Periode ein, die sich in der 3. naturgemäſs noch steigerte. Die erheblichen Änderungen in den Körpergewichten standen in keinem erkennbaren Zusammenhange mit der Fütterung, offenbar sind hier bedeutende Verschiebungen im Wassergehalt des Tierkörpers im Spiele gewesen. Doch sprechen die gewonnenen Ergebnisse auch dafür, daſs die Annahme, man könne einen Teil des Eiweiſses vollwertig durch Asparagin ersetzen, unrichtig ist. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte. 172—75. Breslau.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

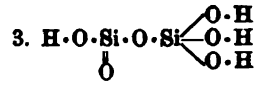
E. Döll, *Über neue Pseudomorphosen: Quarz nach Pyrrhotin, Markasit nach Rutil, Limonit nach Quarz. Quarz nach Pyrrhotin* von St. Lorenzen bei Trieben in Steiermark findet sich in einem Quarzstück eines Amphibolgesteins. Ein 5 mm langer Kristall, ganz durch Quarz ersetzt, zeigt rauhe, matte Flächen, ebenso zwei kleinere tafelförmige. — *Markasit nach Rutil* von Modriach in Steiermark, 3 cm groß, im Innern großzellig, besteht aus feinstengeligem oder dichtem Markasit, der von Klüften und Teilungsflächen aus den Rutil völlig ersetzt hat. — *Limonit nach Quarz* aus den graphitischen Carbonschiefern der Teichen bei Kalwang ist eine vollständige Ersetzung. In einer Quarzknauer sitzen in kleinen Drusen bis 3 cm lange geschwärzte Kristalle von der gewöhnlichen Form des Quarzes. Bei fortgeschrittener Veränderung wird der unter dieser Decke brüchige Quarz, wie auch angrenzender derber Quarz teilweise bis völlig durch ockergelben, erdigen Limonit mit kugeligen Hohlräumen ersetzt. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1903**. 316—17. Wien; Z. f. Kristall. **41**. 507. 9/1. Ref. Döll.) Etzold.

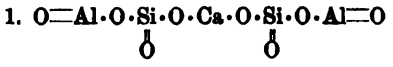
Karl Zimányi, *Über den Zinnober von Alsósajó und die Lichtbrechung des Zinnobers von Almaden.* Eine kristallographische und optische Unters. der genannten beiden Vorkommnisse. Das erstere derselben gehört nach Schafarzik nicht kristallinischen Schiefern an, sondern „Porphyroidschiefern", die durch dynamische Einww. und Quarzporphyren entstanden sind. Es ist epigenetischen Ursprungs und Prod. einer postvulkanischen Tätigkeit. (Z. f. Kristall. **41**. 439—54. 9/1. Budapest.) Etzold.

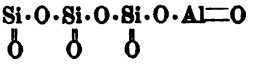
G. Tschermak, *Über die chemische Konstitution der Feldspäte.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **53**. 349; C. **1905**. II. 1408.) Vf. hat aus mehreren Silikaten die Kieselsäure in unverändertem Zustande abzuscheiden u. ihre Zus. zu ermitteln vermocht. Die Zers. erfolgte durch konz. oder verd. HCl unter möglichst geringer Erwärmung (höchstens bis 76°) und zum Teil durch sehr lange dauernde Einw. Die Zus. der abgeschiedenen Kieselsäure wurde durch Beobachtung der Entwässerungskurve ermittelt. Die abgeschiedene Kieselsäure wurde bei konstanter Temperatur entweder bis zur Gewichtskonstanz oder über den 1. Knickpunkt der Entwässerungskurve hinaus getrocknet. Beide Punkte entsprechen einer gewissen S., ersterer einer mehr stabilen, höher zusammengesetzten, letzterer einer labileren, welche beim Knickpunkte in eine wasserärmere übergeht. Die abgeschiedenen Kieselsäuren sind auch physikalisch verschieden, ihre D. wurde pyknometrisch ermittelt. — *Anorthit* vom Vesuv, D. 2,745, Zus. 1, gibt mit nicht zu viel HCl neben etwas Gallerte und l. Kieselsäure ein amorphes Pulver von den Formen der angewandten Substanz. Seine Entwässerungskurve zeigt einen Knickpunkt, welcher der Anorthitsäure entspricht und auf die Formel SiO_2H_2 führt, D. 1,813 (Glühverlust 23,12 u. 23,72%, berechnet für obige Formel 22,98 H_2O). Den Brechungsexponent einer umgewandelten Lamelle fand Becke zu 1,44. — *Albit.* Die Albitsäure, durch HCl und längeres Erwärmen abgeschieden, läßt sich zur Gewichtskonstanz trocknen u. hat die Zus. $Si_2O_7H_2$ (Glühverlust berechnet 9,04 H_2O, gefunden 9,98 für lufttrockene, 8,89 für über $CaCl_2$ getrocknete Substanz); weißes, amorphes Pulver von der Form der angewandten Splitter, D. 2,043. Material von Morro Velho in Brasilien (D. 2,627, Zus. 2.). — *Labradorit.* Die abgeschiedene Kieselsäure stellte vollkommen durchsichtige, isotrope Splitter dar. Die Zus. der lufttrockenen S. war dieselbe, sowohl wenn die Zers. bei gewöhnlicher Temperatur wie bei ca. 76° vor sich ging,

nämlich $Si_2O_7H_2 + 2SiO_2H_2$ (H_2O-Gehalt berechnet 15,08, gefunden 14,77 u. 15,33); D. 1,933. Material von Labrador (D. 2,682, Zus. 3.). — *Leucit* aus Vesuvlava, D. 2,469, Zus. 4, gab mit konz. HCl einen pulverigen Bodensatz, bestehend aus isotropen Splittern von der Form des angewendeten Pulvers. Der lufttrockene Rückstand war gewichtskonstant. Die Zus. ist SiO_2H_2 (H_2O berechnet 22.98, gefunden 23,55 und 22,17); D. 1,834, Brechungsindex 1,465 (Verschwinden der Umrisse in Glycerin). Chemisch ist die S. verschieden von der Anorthitsäure, die Formel vermutlich $Si_2O_6H_4$. Als wahrscheinliche Konstitutionsformeln gibt Vf. dem Anorthit unten 1., dem Albit 2., dem Leucit 3.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O
1.	43,65	35,80	—	20,45	—	0,31
2.	68,41	19,80	—	0,06	0,21	11,27
3.	55,70	27,87	0,38	0,94	0,15	6,15
4.	55,25	22,84	—	0,11	20,34	1,31

3. 

1. 

2. 

(Stzber. Akad. Wiss. Wien **112**. 1—20. Wien; Z. f. Kristall. **41**. 508—9. 9/1. Ref. Gossner.) Etzold.

O. Bütschli, *Über die Skelettnadeln der Kalkschwämme.* Weinschenk (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1905**. 581—88; C. **1905**. II. 1688) bestritt die Existenz eines Doppelsalzes, welches Vf. (Ztschr. f. wissensch. Zoologie **69**. 236) beschrieben hat, und das sich nach Vf. bildet, wenn kaliumcarbonathaltige Kalilauge auf Schwammnadeln einwirkt. Vf. behauptet, Weinschenk habe jenes Salz bei seinen Vers. überhaupt nicht sehen können, dasselbe habe die Zus. $2(CaCO_3) + 3(K_2CO_3) + 6H_2O$ und sei optisch einachsig negativ. Bei Behandlung der Nadeln oder des Calcits mit konz. K_2CO_3-Lsg. in der Kälte sah Vf. das gleiche Doppelsalz entstehen, bei 40—60° aber schieden sich Kristalle eines zweiten Doppelsalzes ($CaCO_3 + K_2CO_3$) aus. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 12—15. 1/1. Heidelberg.) Etzold.

L. C. Graton und **W. T. Schaller**, *Über Purpurit, ein neues Mineral.* (Z. f. Kristall. **41**. 433—38. — C. **1905**. II. 915.) Etzold.

H. Precht, *Über die im Kalisalzlager stattgefundene Oxydation des Eisenchlorürs durch Wasserzersetzung unter Bildung von Wasserstoff.* Das Auftreten von H beim Abteufen von Schächten im Kalisalzbergbau und bei der Aufschliefsung von Carnallitlagerstätten führte Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 557; **13**. 2326) auf Oxydation des $FeCl_2$, das im Carnallit wahrscheinlich als Doppelsalz mit KCl vorhanden war, durch Einw. auf das Kristallwasser des Carnallits zurück. Das in jüngster Zeit beobachtete Vorkommen grofser Mengen von $FeCl_2$ in einer Chlormagnesiumlauge führt zu dem Schlufs, dafs die Ggw. grofser Quantitäten von freiem $MgCl_2$, das im Carnallit nicht vorhanden ist, die Oxydation des $FeCl_2$ verhindert. — Auch die Ggw. von fein verteiltem Magnesiahydrat im Carnallit kann die Zers. des $FeCl_2$ zu FeO, das sich unter Wasserzers. oxydiert, bewirkt haben. (Z. f. angew. Ch. **18**. 1935—36. 8/12. [30/10.] 1905. Neu-Stafsfurt.) Bloch.

Emil Sedlaczek, *Quecksilberfund auf dem steirischen Erzberg.* Vf. berichtet über einen Fund von gediegenem, in derbem Siderit eingeschlossenen Hg im Eisenerzer (Innerberger) Erzberg. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **53**. 664. 16/12. 1905.) Bloch.

Eugen Ackermann, *Die gegenwärtigen Goldlager im Falémébecken, Ober-Senegal und Sudan.* In der Falémé, ihrem ursprünglichen Bett und ihren Nebenflüssen findet sich Gold in verschiedenen Formen, in einem Bach bei Gondoko u. Missira auch *Platin* in Körnern. (Chem.-Ztg. **30**. 19. 10/1.) BLOCH.

K. A. Redlich, *Über das Alter und die Entstehung einiger Erz- u. Magnesitlagerstätten der steirischen Alpen.* Das aus paläozoischen Kalken, Schiefern und Konglomeraten bestehende, nördlich der Centralkette der Ostalpen von Gloggnitz-Reichenau bis nach Tirol reichende Schichtensystem (Grauwackenzone) führt allenthalben Kies-, Eisen-, Magnesit-(Pinolit)-Lagerstätten. Von den Ankeriten zu den Pinolitmagnesiten, von den Sideriten zu den Ankeriten finden sich zahlreiche Übergänge, wie die Analysen beweisen. Alle diese Lagerstätten sind genetisch nur durch Metamorphismus präexistierender Materialien erklärbar, zusammenhängend mit den metamorphen Carbonatlagern der nördlichen Grauwackenzone. Mit der B. normaler klastischer Sedimente gingen durch die letzten Emanationen einer ursprünglich submarinen Vulkantätigkeit Exhalationen u. Quellaufserungen Hand in Hand, welche teilweise fast gleichzeitig mit der Sedimentbildung, teilweise an fertigen Schichten (Radmer, Veitsch) Umsetzung in Erze bewirkten. Am ältesten sind die Kiese von Kallwang u. Öblarn, silurisch-devonisch die Fe-Erze u. Kupferkiese der Radmer, des Erzberges und der hinteren Veitsch, carbonisch die Kiese u. Fahlerze des Dürsteinkogels in der Veitsch. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien **53**. 285—94. Leoben; Z. f. Kristall. **41**. 503—4. 9/1. Ref. DÜLL.) ETZOLD.

C. Richard Böhm, *Monazitsand.* Vf. gibt eine kurze Beschreibung der Monazitsandvorkommnisse von Carolina u. Brasilien, erwähnt mit ausführlichen Literaturhinweisen die übrigen und berichtet über die Abbaumethoden, sowie über die chemische Beschaffenheit des Rohmaterials. Den Schlufs der Arbeit bilden Mitteilungen über die Preisbewegungen des Thoriumnitrats u. über die Bestrebungen, den Handel mit demselben zu monopolisieren. Das kg jenes Nitrats kostete 1894 1900—2000 Mark, 1899 30 Mark, 1905 53 Mark. (Die Chem. Ind. **29**. 2—7. 1/1.) ETZOLD.

C. F. Kolderup, *Die Labradorfelse des westlichen Norwegens.* Die Plagioklase des Bergener Gebiets sind weifs, seltener rötlich oder dunkelviolett u. gewöhnlich frei von den für die Labradorfelse charakteristischen Interpositionen. Analysiert wurden folgende Mineralien: 1. *Diallag* aus pyroxen- u. granatreicher M. in Labradorfels [11 Mol. Diopsid-Hedenbergit + 1 Mol. Akmit + 5 Mol. $(Mg, Fe)(Al, Fe)_2SiO_6$ mit TiO_2]. Lokal wurde die Umwandlung des Diallags in glaukophanähnliche Hornblende, Aktinolith, Quarz, Epidot, etwas Calcit und Eisenerz beobachtet. — 2. *Granat* aus Labradorfels von Alvaerströmmen, oft an Erzausscheidungen gebunden, steht im Fe-Gehalt zwischen den Pyroxenen und den ilmenitreichen Konzentrationsprodd. — 3. *Mikroperthit* ($3KAlSi_3O_8 + 4NaAlSi_3O_8 + CaAl_2Si_2O_8$), D. 2,63, stammt aus einem sauren Mangerit (Banatit) von Kalsaas bei Manger.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Summe
1.	48,11	0,97	7,55	8,18	5,38	12,97	15,10	1,60	0,30	100,16
2.	42,21	—	13,55	12,91	15,52[1])	8,91	6,91	0,21	—	100,22
3.	63,60	—	20,50	0,71	0,33	0,16	2,52	5,51	6,57	99,90.

[1]) Spur MnO.

(Bergens Museum Aarbog **12**. 1—129. Bergen; Z. f. Kristall. **41**. 515—16. 9/1. Ref. DÜLL.) ETZOLD.

Ferdinand Zirkel, *Über Ausscheidungen in rheinischen Basalten.* In den

besonders zahlreichen Einschlüssen des Plagioklasbasalts vom Kleinen Finkenberg bei Bonn treffen enorm viele Mineralien in ungewöhnlicher Weise zusammen. Sie zeigen unter sich und der Basaltmasse gegenüber schärfste chemische Gegensätze, dabei lassen sich immerhin gewisse regelmäfsige Abstufungen in der Zus. der einzelnen Einschlüsse verfolgen. Centrale Aggregate sind darin allgemein durch differente Gemenge umrindet, die auch für sich als eigene Einschlüsse vorkommen. Solche umhüllte Partien erscheinen durch zonaren Aufbau aus verschiedenen Mineralien selbständigen Individuen vergleichbar. Verschiedenartige Einschlüsse liegen in der Basaltgrundmasse oft dicht beisammen. Um manche Einschlüsse, z. B. glimmerreiche Olivinknollen, finden sich Kontraktionsrisse, um andere, z. B. um Sapphir u. Zirkon, regelmäfsig nicht. Eingehend werden folgende Einschlüsse als Urausscheidungen beschrieben: 1. Olivinknollen. Neue Beobachtungen sprechen für ihre Ausscheidungsnatur, nämlich abnorme Strukturen (z. B. bohnengrofse Pikotite in feinkörnigen Knollen), variabler Mineralbestand (Olivin, Glimmer, grasgrüner Diopsid, blafsbrauner Enstatit u. Augit, tiefbraune, zum Teil magmatisch veränderte Hornblende, Pikotit in qualitativ u. quantitativ verschiedenster Vergesellschaftung), konstanter Wechsel des Mineralbestandes im Einklang mit der Form des Knollens (z. B. central andere Mineralien gehäuft als peripher), Nachbarschaft ganz konformer Aggregate reiner Mineralien (Enstatit, Diopsid, Glimmer, Pikotitklumpen), welche auch einzeln in Glimmeraggregaten auftreten. Apatit findet sich gleichartig in Olivin, wie in daneben liegenden Augitknollen. Alle diese Aggregate bilden auch scharf abgegrenzte Umrandungen ganz differenter MM. (z. B. zolldicke Olivinknollenrinde um eine schwarze Augitmasse von einigen Zoll Durchmesser). Ein normaler Olivinknollen hatte die Zus. 43,20 SiO_2, 2,42 Al_2O_3, Spur Cr_2O_3, 4,45 Fe_2O_3, 4,57 FeO, 2,75 CaO, 38,83 MgO, 0,57 K_2O, 2,33 Na_2O, 0,77 H_2O und ähnelt damit sehr dem Lherzolith vom Weiher Lherz. — 2. Augitaggregate von sehr wechselnder Zus. — 3. Hornblendemassen ($^2/_5$ schwarze Hornblende, $^3/_5$ Magnetkies oder Hornblende, schlackiger Magnetit, violettlicher Apatit). — 4. Glimmereinschlüsse (verworrene Lamellen von Biotit in halb faustgrofsen MM. oder Biotit mit grofsen Olivinen und Pikotitpartien oder auch Glimmeraggregate mit diopsidartigen Pyroxenen, Sillimaniten, schlackigen Titanmagnetitkörnern u. Zirkon). — 5. Granateinschlüsse bestehen zu $^2/_3$ aus frischem Granat, daneben dunkelgrüner Augit, Quarz, Apatit, Orthit, malakolithartiger Pyroxen, Klinopyroxen. — 6. Wollastonitaggregate, begleitet von Orthoklas, Augitaggregaten u. Granat. — 7. Zirkon u. Sapphir. Ersterer massenhaft in vielen Feldspat- u. Quarzfeldspatmassen, reichlich in Sillimaniten, vereinzelt in Glimmerknollen, letzterer in Gestalt einzelner Individuen oder als Bestandteil von Feldspat- und Quarzfeldspataggregaten, sowie Sillimanitpartien. — 8. Sillimanit bildet bis 5 cm grofse, nie angeschmolzene Aggregate, meist mit Säumen von dichtem Carbonat oder trübem Opal. — 9. Feldspataggregate, quarzfrei, enthalten meist Orthoklas, Plagioklas und manchmal Natronmikroklin. — 10. Feldspataggregate mit bis 8 mm dicken Quarzen bestehen aus Orthoklas, saurem Oligoklas (Ab_3An_1) neben Zirkonen, Sapphiren, Augiten etc. — 11. Quarzausscheidungen, derb, wasserhell oder rauchig, dann aber schon bei mäfsigem Erwärmen entfärbt, mit Tridymit, Rutil, Sillimanit, Graphitblättchen, Magnetkies sind wahrscheinlich auch Urausscheidungen. — 12. Pikotitklumpen, bis halb faustgrofs mit 7,25 Cr_2O_3 (REINISCH), enthalten Olivine und Feldspate. — 13. Apatitknöllchen bis über haselnufsdick. — 14. Magnetkies bildet derbkörnige, reine MM., bis 10 cm grofs direkt in der Basaltmasse, oder Umrandungen und Einschlüsse in anderen Ausscheidungen. — 15. Magnetitpartien von Walnufsgröfse sind nicht selten. — 16. Graphit erscheint selbständig in bohnengrofsen Partien im Basalt oder in Ausscheidungen von Quarz, Feldspat, Quarzfeldspat oder auch Magnetkies. (Abhandlgn. d. math.-phys. Kl. d. Kgl.

Sächs. Ges. der Wiss. **28**. 103—98. Leipzig; Z. f. Kristall. **41**. 516—21. 9/1. Ref. DÜLL.) ETZOLD.

W. Spring, *Über den Ursprung der grünen Färbungen der natürlichen Wässer und über die Unverträglichkeit von Kalk-, Ferri- und Humusverbindungen darinnen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 32—39. Lüttich. [20/6. 1905.]. — C. **1905**. II. 1046.) BLOCH.

E. A. Mann, *Natürliches Gas in Westaustralien.* Am 14. Mai 1905 wurde in der Associated Northern Gold Mine, Kalgoorlie, als erstes in Westaustralien aufgefundenes Naturgas in einer Tiefe von 687 Fuſs ein geruchloses Gas entdeckt, das mit blauer Flamme verbrannte und in 2 Proben folgende Zus. hatte: I. 0,28, II. 0,33% CO_2, I. 5,36, II. 7,70% O_2, I. 56,50, II. 42,50% CH_4, I. 37,86, II. 49,47% N_2 (durch Differenz bestimmt). Rauchende H_2SO_4, Cuprochlorid oder Pd-Schwarz übten keine Wirkung. Die B. des Gases hing wohl zusammen mit einem Graphitschieferband in der Kalgoorlieformation. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1283—84. 30/12. [4/12.*] 1905. London.) LEIMBACH.

F. Berwerth, *Der meteorische Eukrit von Peramiho.* Der ursprünglich 165 g schwere Stein ist 1899 bei der Missionsstation Peramiho, Deutsch-Ostafrika, gefallen. In seinem feinkörnigen, fast glanslosen Gemenge wurde Anorthit (Ab_2An_{11}, 29,8%), bräunlichgelber Klino- und Orthopyroxen, sowie ganz untergeordnet Pyrrhotin und Magnetit gefunden. (Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **112**. I. 739—77. Wien; Z. f. Kristall. **41**. 512—13. 9/1. Ref. DÜLL.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Spitta u. Imhoff, *Apparate zur Entnahme von Wasserproben.* Vff. beschreiben App., welche es gestatten, Wasserproben zur Best. der darin enthaltenen O-Menge aus beliebiger Tiefe zu entnehmen, ohne daſs das W. mit atmosphär. O vorher zusammenkommt. Wert wurde dabei darauf gelegt, möglichst gleichzeitig 3 Proben für die chem. Unters., die Unters. des Gasgehaltes und für die bakteriologische Unters. zu erhalten. Auch die Beschreibung eines weniger komplizierten App., der leicht transportabel ist, und eines App. zur Entnahme von W. aus sehr flachen Gewässern, enthält die Abhandlung.

Vff. zeigen, daſs man bei Verwendung der bisher üblichen Entnahmeverff. im W. zuviel O findet. Bei Entnahme mittels weithalsiger Flaschen fällt der Fehler da, wo das W. mit O reich beladen ist, nicht so stark ins Gewicht, als dort, wo das O-Defizit sehr groſs ist. Hier betrug der Fehler bis zu 18%. Bei wissenschaftlichen Unters. indessen ist auch für die Unters. von O-reichem W. eine Durchspülung der Entnahmeflaschen erforderlich, wie solche die von den Vff. beschriebenen App. automatisch leisten. (Die App. fertigt die Firma P. FISCHER, Berlin, Frankfurterallee 185, an.) (Mittlg. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwasserbeseit. **1906**. Heft 6. 75—87. Berlin.) PROSKAUER.

L. Kiessling, *Versuche über verschiedene Kornzählmethoden.* Vf. hat mit folgenden Kornzählapp. vergleichende Verss. angestellt: Granometer von v. WESTFELT, Berliner Zählplatte, Münchener Kornzähler von KICKLHAYN, Kupferplatte des VOGELschen Diaphanoskops. Sein Urteil lautet dahin, daſs eigentlich gar keiner mit der wünschenswerten Sicherheit arbeitet. Eine Hauptschwierigkeit liegt schon im Ziehen einer richtigen Mittelprobe. Die zufälligen Fehler bei der Prüfung werden um so gröſser sein, je verschiedenartiger die Zus. einer Probe hinsichtlich

der einzelnen Korngröfsen ist. Das sicherste Resultat dürfte sich erwarten lassen, wenn eine möglichst grofse und unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln gezogene Probe vollständig ausgezählt und das Ergebnis auf eine bestimmte Anzahl Körner berechnet wird. Alle diese Zähler sortieren, wie die Verss. beweisen und selbst wo diese sortierende Wrkg. im 1000 Korngewicht nicht, wie beim Granometer, oder nur wenig, wie bei richtiger Anwendung des Münchener Zählers, zum Ausdruck kommt, ist sie feststellbar durch den Nachweis einer veränderten Zus. der Zählproben gegenüber dem Ausgangsmaterial. Diaphanoskopplatte und Berliner Zähler sind zu verwerfen. Dagegen ist die Verwendung des Münchener Zählers und des Granometers wohl möglich unter Berücksichtigung der für die gewöhnlichen Unterss. notwendigen Genauigkeit. Jedenfalls sind die Unterschiede zwischen den Ergebnissen dieser beiden Zählapp. nicht gröfser als die den einzelnen Methoden eigentümlichen Schwankungsbreiten. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 17—22. 5/1. und 32—37. 13/1. Weihenstephan. Kgl. Saatzuchtanstalt.) WOY.

D. Aufhäuser, *Zur Praxis der kalorimetrischen Heizwertbestimmung mittels der Bombe.* Alle Unterss. der quantitativen Wärmemessung haben den Übelstand, dafs der Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung nicht genau bestimmt werden kann. Zur annähernden Best. dieser Fehlergröfse gibt es verschiedene Methoden. Die bekanntesten davon sind die auf dem NEWTONschen Strahlungsgesetz beruhende Formel von REGNAULT-PFAUNDLER und eine empirische Best., die von BERTHELOT vorgeschlagen wurde. Am besten ist es immerhin, durch geeignete Versuchsbedingungen — RUMFORDscher Kunstgriff — den Wärmeaustausch von vornherein möglichst klein zu machen. Nach RUMFORD bereitet man sich für den Vers. ein W., dessen Temperatur ebensoviel unter der Umgebung ist, als sie am Ende des Vers. voraussichtlich darüber sein wird. Demzufolge nimmt das ganze System während des Vorvers. Wärme aus seiner Umgebung auf, während es im Nachvers. Wärme abgibt. Aus diesen beiden Gröfsen berechnet sich der durchschnittliche Wärmeaustausch pro Zeiteinheit des Hauptvers. nach Gröfse und Vorzeichen. Bis zum Aufstieg auf die mittlere Höhe $\left(\frac{T-t}{2}\right)$ ist der Wärmeaustausch gleich oder annähernd gleich dem des Vorvers., und von dem gleichen Zeitpunkt ab ist er gleich oder annähernd gleich der entsprechenden Gröfse des Nachvers. Nach Vfs. Beobachtungen an kalorimetrischen Bomben verschiedener Herkunft beträgt die Zeit, in welcher die Wärmeverteilung ihre mittlere Höhe erreicht, rund $^1/_6$ der totalen Zeitdauer des Hauptvers. Demzufolge berechnet sich die Strahlungskorrektur:

$$\Sigma \Delta \vartheta = -\frac{s}{6} v + \left(s - \frac{s}{6}\right) n$$
$$= s\left(n - \frac{v+n}{6}\right),$$

worin der Ausdruck $n - \frac{v+n}{6}$ die durchschnittliche Strahlungskorrektur pro Zeiteinheit (Min.) darstellt. Es gibt ein sehr einfaches, merkwürdigerweise wenig gebrauchtes Mittel, um eine auf $^1/_{10}{}^\circ$ genaue Temperatur herzustellen. Dieses Mittel besteht darin, kälteres W. zu nehmen u. es sodann durch einen elektrischen Widerstand zu erwärmen, am einfachsten durch eine elektrische Glühlampe schmalcylindrischer Form. Wenn man einige Male mit einer solchen Wärmequelle gearbeitet hat, so kennt man die Temperaturerhöhung, welche sie pro Zeiteinheit im Kalorimeter hervorbringt. Sodann ist man im Stande, durch bloſses Einschalten auf bestimmte Zeit jede Temperaturerhöhung hervorzubringen. Will man eine

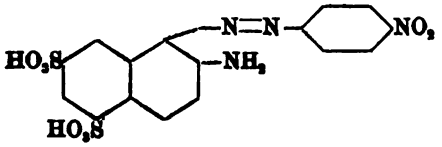
kalorimetrische Best. ausführen, so stellt man zunächst das ganze System mit kälterem W. zusammen, läfst den Rührer gehen und beobachtet den Anstieg. Sodann taucht man den Widerstand ein, den man auf bestimmte Zeit einschaltet. Je nach der Zeitdauer des Stromdurchganges kann man einen kleinen Anstieg, Konstanz oder Abnahme der Temperatur erhalten. Bevor man den Widerstand in das Kalorimeter bringt, taucht man ihn in Wasser, um den Fehler auszugleichen, der durch anhängendes W. beim Herausnehmen entstehen würde. (Z. f. angew. Ch. **19**. 89—92. 19/1. 1906. [Nov. 1905.] Hamburg. Thermochem. Prüfungs- u. Versuchsanstalt.) Woy.

E. E. Basch, *Zur Deutung technischer Wasseranalysen.* Vf. bespricht die Frage, wie man die bei der Wasserunters. gefundenen analytischen Daten zu Salzen gruppieren soll. Für die Kesselspeisewässer genügt die Angabe der Härten (bleibende und Carbonathärte), um die zur Reinigung nötigen Zusätze berechnen zu können, die weitere Art der Gruppierung ist für die Kalk-Soda-Reinigung gleichgültig. Beim $BaCO_3$-Verf. ist es aber von Bedeutung, ob die Erdalkalien auch als Chloride vorliegen, da für $CaCl_2$ kein $BaCO_3$ verbraucht wird, wohl aber durch Na_2SO_4. Die Ggw. des letzteren läfst sich durch einen einfachen Vers. nachweisen. Versetzt man ein Wassermuster mit $BaCO_3$ und fügt nach flüchtigem Absetzen einige Tropfen Phenolphtaleïnlsg. zu, so bleibt n. zusammengesetztes W. farblos. Dagegen bedingt das bei Anwesenheit von $MgSO_4$ durch den Umsatz mit $BaCO_3$ daraus entstehende $MgCO_3$ eine leichte Rötung der Probe, bestimmt durch die begrenzte Löslichkeit des $MgCO_3$. Enthält das Rohwasser aber Na_2SO_4, dann bildet sich aus diesem und dem zugefügten $BaCO_3$ Soda, und die Folge ist eine sofortige satte Rotfärbung des über dem Barytschlamm stehenden W. (Z. f. angew. Ch. **19**. 92—94. 19/1. 1906. [23/11. 1905.].) Woy.

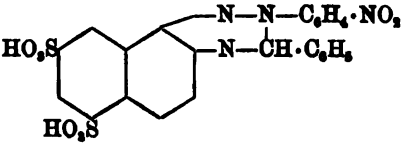
Lily G. Kollock u. Edgar F. Smith, *Die Anwendung der rotierenden Anode und Quecksilberkathode bei der Elektroanalyse. 2. Mitteilung.* Im Anschluſs an die frühere Mitteilung (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1255; C. **1905**. II. 1284) werden die Versuchsbedingungen für die elektrolytische Fällung von Cd, Sn, Ag, Hg und Bi mitgeteilt. Es wird sodann an Verss. mit $CoCl_2$, $AuCl_3$, $FeCl_3$, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $CdBr_2$ gezeigt, daſs, wie die Sulfate und Nitrate, auch die Chloride mit Quecksilberkathode und rotierender Anode unter Anwendung von hoher Stromstärke und hohem Druck elektrolysiert werden können, ohne daſs die entweichenden Halogene eine schädigende Wrkg. ausüben. Dazu ist erforderlich, daſs der wss. Elektrolyt mit einer Schicht von Toluol bedeckt wird, welche die entweichenden Halogene aufnimmt. (Dabei entsteht o- u. p-Chlor-, bezw. Bromtoluol.) Schlieſslich werden noch die Versuchsbedingungen für die elektrolytische Trennung des Eisens von U, Al, Th, La, Pr, Nd, Ce und Zr angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1527 bis 1549. Dezember 1905. Univ. of Pennsylvania. John Harrison Lab. of Chem.) Alexander.

James Royle Woods, *Ein neuer Indikator* für Säure- und Alkalititrationen mit schärferem Kontrast als Phenolphtaleïn und Methylorange ist eine Verb. (II.), die entsteht, wenn man 23 g des Kondensationsprod. (I.) aus diazotiertem p-Nitranilin

I.



II.



und 2,5,7-Aminonaphtoldisulfosäure mit 5,5 g Benzaldehyd, 100 g HCl (18° Bé.) u. 900 g W. 15 Min. kocht.

In Ggw. von SS. ist die Verb. (II.) farblos, in Ggw. von Alkali intensiv orange. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1284. 30/12. [1/12.*] 1905. Manchester.) LEIMBACH.

Sigmund Metzl, *Über eine neue Modifikation der Titerstellung von Jodlösungen.* Vf. bespricht die Urtitermethoden für Jodlagg. und berichtet über die Art, wie man Antimonoxyd sicher und leicht titrieren kann. Er setzt zur Lag. des Sb-Oxydsalzes etwas Weinsäure, neutralisiert mit Na_2CO_3 bei Ggw. von Phenolphtaleïn und leitet CO_2 bis zum Verschwinden der Rotfärbung ein. Die Lag. läfst sich dann glatt u. sicher titrieren, da der Endpunkt durch anhaltende Blaufärbung verläfslich erkennbar ist. Nach diesen Erfahrungen versuchte Vf. als Urmafs der J-Lag. eine Antimonverb. zu benutzen. Er fand chemisch reinen *Brechweinstein* dazu geeignet, nachdem dieser umkristallisiert und vorsichtig bei 100° als Pulver zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war. Der Brechweinstein wurde in h. W. unter Zusatz von Weinsäure gel., die Lag. in Ggw. von wenig Phenolphtaleïn alkal. gemacht u. dann mit CO_2 behandelt. Zum Vergleich war die Jod-Lag. auf $K_2Cr_2O_7$ mit Thiosulfat eingestellt. Gefunden wurde z. B. über Brechweinstein 0,11398, gegen Thiosulfat 0,11393. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 156—61. 2/1. 1906. [14/11. 1905.] Prag. Chem. Lab. d. tech. Hochsch.) MEUSSER.

H. Neubauer, *Die Mikrophotographie, ein Hilfsmittel bei der mikroskopischen Untersuchung von Futter- und Nahrungsmitteln.* (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 170—71. — C. **1906**. I. 498.) MACH.

Herm. Thiele, *Beitrag zum Ozonnachweis durch Silber.* Bei der Schwärzung von Silber durch einen ozonisierten Gasstrom spielt nach den Beobachtungen des Vfs. die Oberflächenbeschaffenheit des Silbers eine grofse Rolle. Ein Abreiben des Bleches oder einer Münze mit den Fingern veranlafst z. B. schon ein Ausbleiben der Schwärzung, während am gleichen Stück nach dem Glühen alsbald Schwärzung eintrat. Nach Vfs. Vers. gibt nur ein sorgfältig ausgeglühtes und nachher nicht berührtes Blech mit Sicherheit die Rk. Es bleibt dahingestellt, ob eine äufserst geringe Fettschicht oder dergl. die Rk. verhütet, oder ob für das Gelingen der Rk. eine Einleitung des Vorganges durch gewisse Umstände erforderlich ist. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 11—12. 15/1. 1906. [27/11. 1905.] Dresden.) WOY.

G. Lunge u. **R. Stierlin**, *Zur Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbariumfällung bei Gegenwart störender Substanzen.* Die früher für sehr genau angesehene Best. des Schwefelsäureions durch Fällung mit $BaCl_2$ ist mit einer Reihe von Fehlern behaftet, deren algebraische Summe jedoch unter Umständen sehr klein wird. — Bei der Schwefelbest. in Pyriten verursacht die Ggw. beliebiger Mengen von Kupfer keinen Fehler bei Anwendung der LUNGEschen Methode. Geringer Zinkgehalt, z. B. in den westfälischen Kiesen, verursacht ebenfalls keinen Fehler, wohl aber hoher Zinkgehalt (in den eigentlichen Blenden). Bei Anwendung der Fällung nach HINTZ und WEBER durch rasche Zugabe der h., verd. $BaCl_2$-Lag. erhält man hier durch Kompensation der Fehler fast richtige Resultate. — Bei Ggw. der Salze von NH_4, K und Na entstehen nicht nur die bekannten Fehler durch Okklusion von $BaCl_2$ im Nd. u. Löslichkeit merklicher Mengen von $BaSO_4$ in den Filtraten, sondern es gehen auch Sulfate dieser Basen, wahrscheinlich in Form von Komplexsalzen, in den Nd. Die verschiedenen Fehler kompensieren sich aber fast vollständig, wenn man unter Beibehaltung der sonstigen Vorschriften von LUNGE für die Pyritanalyse (vgl. Z. f. angew. Ch. **18**. 460; C. **1905**. I. 1433) nach HINTZ und WEBER die verd. $BaCl_2$-Lag. in einem Guls zusetzt, wobei viel mehr $BaCl_2$

okkludiert wird als bei allmählichem Zusatz. (Z. f. angew. Ch. 18. 1921—30. 8/12. [5/11.] 1905.) BLOCH.

B. Neumann, *Die Elektrolyse von Arsenlösungen.* Daſs die elektrolytische Fällung des Arsens bisher stets unvollständig gewesen ist, hat man einer B. von AsH_3 zugeschrieben. Vf. fand bei seinen Verss. einen zweiten Grund in der anodischen Oxydation der As_2O_3 zu Arsensäure, die mit einer Spannung von 1,25 Volt auch in 5 Stunden nicht mehr zu Metall reduziert wird. Verwendet man, wie die früheren Autoren, höhere Spannungen, so wird durch den nascierenden H schlieſslich auch Arsensäure wieder reduziert, in der gleichen Zeit geht aber eine Menge Arsen als AsH_3 verloren. Verss. mit SO_2 als Reduktionsmittel für As_2O_5 waren erfolglos. Bei Verwendung von HCl als S. ist diese Oxydation ausgeschlossen. Aber bei Benutzung von rauchender HCl, wie sie sich als allein angemessen erwies, kann die Stromstärke nur eine äuſserst geringe sein, u. die Dauer der Elektrolyse muſs sich sehr in die Länge ziehen. Infolge Diffusion von Chlor in den durch eine Tonzelle abgeschlossenen Kathodenraum war ein Teil des Nd. wieder gel. worden. Zum Abfangen des diffundierenden Chlors erwies sich Kupfer als ungeeignet. Sehr interessant dagegen gestaltete sich der Vers. mit der Bleianode, die als Quaste bei gleichseitiger Einschaltung einer Tonzelle verwendet wurde. Von 0,095 g As (= 0,125 g As_2O_3) waren in 5 Stdn. 85%, in 24 Stdn. 92%, in 64 Stdn. 96,9% als schöner stahlblauer, gleichmäſsiger Überzug auf der Kathode abgeschieden. Durch Titration wurden noch 2,8% als Chlorür in dem Elektrolyten ermittelt, demnach wäre nur 0,3% als AsH_3 weggegangen. Hiermit ist gezeigt, daſs es, wenn auch nur umständlich, gelingt, das As durch Elektrolyse quantitativ zur Abscheidung zu bringen. Praktische Bedeutung hat diese Methode natürlich nicht, ist dagegen als Vorlesungsvers. zu empfehlen. (Chem.-Ztg. 30. 33—35. 17/1. Darmstadt.) WOY.

Julia Langness und Edgar F. Smith, *Die schnelle Fällung von Antimon auf elektrolytischem Wege.* Da FISCHER u. BODDART (Z. f. Elektrochemie 10. 950; C. 1905. I. 292) bei Anwendung der von EXNER (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 896; C. 1903. II. 1210) angegebenen Methode zur *elektrolytischen Fällung von Antimon* auf Schwierigkeiten gestoſsen sind, teilen Vff. ihre mit diesem Metall gemachten Erfahrungen mit. Bei den Verss. der Vff. wurde Antimon (sowohl in seiner dreiwertigen, wie fünfwertigen Form) in Natriumsulfid gel. Je 10 ccm einer Lsg., die in 10 ccm 0,2405 g Sb enthielt, wurden mit 15 ccm Natriumsulfid (D. 1,18), 3 g KCN und 1 ccm 10%ig. NaOH versetzt, die Lsg. auf 70 ccm verd., nahezu zum Sieden erhitzt und 15 Min. lang mit einem Strome von 6,5 Amp. bei 3,5 Volt Spannung mit rotierender Anode elektrolysiert. Die Fällung war bei allen Verss. eine vollständige. Die Sb-Ndd. waren hellgrau gefärbt und vollkommen gleichmäſsig. Bei Anwendung gerauhter Platinschalen als Kathode konnte sogar bis zu 1 g Sb in vollkommen kompakter Form in 20—25 Minuten niedergeschlagen werden. Die Methode wurde auch für die Analyse des Minerals Stibnit angewendet. 0,5 g des fein gepulverten Minerals wurden mit 20 ccm Natriumsulfid (D. 1,18) digeriert, von den unl. Anteilen abfiltriert und die Lsg. nach Zusatz von 3 g KCN und 1 ccm 10%ig. NaOH-Lsg. zum Sieden erhitzt u. elektrolysiert. Die Ndd. waren gut, die Rückstände enthielten kein Sb. Auch die Trennung von Antimon und Arsen konnte in durchaus befriedigender Weise durchgeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1524—27. Dez. 1905. Univ. of Pennsylvania, JOHN HARRISON Lab. of Chem.) ALEXANDER.

Harry Edward Walters, *Die Anwendung von Ammoniumpersulfat bei der*

Bestimmung von Chrom in Stahl. IBBOTTSON u. HOWDEN (Chem. News **90**. 320; C. **1905**. I. 562) haben eine Methode zur *Bestimmung von Chrom in Stahl* angegeben, die darauf beruht, daſs Cr durch *Ammoniumpersulfat* oxydiert u. nach der Oxydation als Bleichromat gefällt und volumetrisch bestimmt wird. Vor dieser Methode bietet die folgende, vom Vf. angegebene Methode den Vorteil, daſs bei Ggw. einer genügenden Menge $AgNO_3$ sowohl Cr als Mn vollständig oxydiert und ohne vorherige Fällung volumetrisch bestimmt werden können. Bei Wolfram- oder Molybdänstahl ist die Methode ohne weiteres nicht anwendbar, weil einige dieser Stahlsorten Cr als in H_2SO_4 unl. Carbid enthalten. Bei diesen muſs das unl. Carbid abfiltriert, verascht, mit einer kleinen Menge Soda geschmolzen und die Lsg. der Schmelze mit der Hauptmenge vereinigt werden. Trotz dieser Komplikation bietet die Methode auch in diesen Fällen Vorteile vor den gegenwärtig üblichen Methoden.

Reagenzien: H_2SO_4 (1 + 5 W.). — $AgNO_3$-Lsg. 4 g im l. — Ammoniumpersulfat, etwas feucht (das trockne Salz gibt zuweilen keine befriedigenden Resultate, was beim feuchten Salz nicht der Fall ist). — Natriumarsenit; die Lsg. wird nach der von BLAIR („Chem. Analysis of Iron", 5. Aufl., S. 121) angegebenen Methode bereitet und gegen einen Chromstahl von bekanntem Mn-Gehalt eingestellt. Es können auch Gemische reiner Cr- u. Mn-Lsgg. benutzt werden. — $KMnO_4$-Lsg., 1,82 g im l. — Ferrosulfatlsg., 22,5 g Ferroammoniumsulfat werden mit 50 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und zum l verd. Sie braucht gegen die Permanganatlsg. nicht genau eingestellt zu sein, da ein konstantes Volumen der Lsg. angewendet wird. Es ist nur erforderlich, das diesem Volumen äquivalente Volumen Permanganat zu ermitteln, was täglich geschehen muſs. Die Permanganatlsg. kann durch Ermittlung des Fe-Wertes oder gegen ein reines Chromsalz eingestellt werden. Aus dem Fe-Wert wird der Cr-Wert nach der Gleichung Fe-Wert : Cr-Wert = 167,7 : 52,1, der Mn-Wert nach der Gleichung Fe-Wert : Mn-Wert = 279,5 : 55 berechnet. Wird die Lsg. gegen reines Cr-Salz eingestellt, so wird der Mn-Wert nach der Gleichung Cr-Wert : Mn-Wert = 260,5 : 165 berechnet.

Ausführung: 1,25 g der Probe werden durch Erwärmen mit 35 ccm H_2SO_4 in einem Griffinbecher Nr. 3 gel. und zur Oxydation der Fe- und C-haltigen Substanz eine kleine Menge Ammoniumpersulfat zugesetzt. Dann wird auf 100 ccm verd. 40 ccm $AgNO_3$-Lsg. zugesetzt und mit überschüssigem Ammoniumpersulfat (5—7 g) zum Sieden erhitzt. Nach 5 Min. langem Kochen wird die Lsg. in eine 500 ccm-Meſsflasche übertragen und mit W. bis zur Marke aufgefüllt. 100 ccm (0,25 g der Probe) werden gesondert abgemessen. Die verbleibenden 400 ccm (1 g der Probe) werden in einem Becherglase mit einem gemessenen Volumen Ferrosulfatlsg. versetzt und der Überschuſs mit der Permanganatlsg. zurücktitriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm Permanganatlsg., abgezogen von dem für das angewandte Vol. Ferrosulfat erforderlichen Volumen, gibt das durch Cr + Mn verbrauchte Volumen Permanganat. Die abgemessenen 100 ccm werden in eine Porzellanschale übertragen und mit Natriumarsenitlsg. titriert, bis hellgelbe Färbung auftritt. Aus der verbrauchten Menge und dem Mn-Wert der Arsenitlsg. wird der Mn-Gehalt berechnet. Das für Cr verbrauchte Volumen Permanganat wird dadurch ermittelt, daſs die gefundene Menge Mn auf die äquivalente Menge Permanganat umgerechnet und das so ermittelte Volumen von dem für Cr + Mn verbrauchten Volumen Permanganat abgezogen wird. Aus dem Cr-Wert der Permanganatlsg. wird dann der Cr-Gehalt berechnet.

Bei Cr-reichen Proben ist stärkere Ferrosulfatlsg. anzuwenden. Die Permanganatlsg. soll vor dem Einstellen mehrere Tage stehen gelassen werden. Ist eine merkbare Menge Vd zugegen, so muſs Mn nach der Bismutat- oder der FORDschen Methode bestimmt werden. Bei Wo-Stahlen scheidet sich etwas Wolframsäure aus,

doch dies beeinträchtigt die Titration nicht in erheblichem Grade. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1550—53. Dez. 1905. Pittsburg, Pa., LINCOLN FOUNDRY Co. Dep. Lab. United Engineerging and FOUNDRY Co.) ALEXANDER.

Richard Seligman und **F. J. Willott**, *Die Bestimmung von Zink in leichten Zink-Aluminiumlegierungen.* Die leichten Zink-Aluminiumlegierungen enthalten gewöhnlich auf 20% Zn 80% Al mit wechselnden Mengen Cu. Geringe Spuren Si, Fe und Pb, seltener Ni und Sn sind als Verunreinigung zu finden. Die Methode der Vff. zur Best. von Zink in solchen Legierungen besteht im Lösen des Materials in Ätznatron, Ausfällen des Zinks aus dieser Lsg. als Sulfid, Wiederlösen des Nd. in verd. HCl und Titration des Zinks mit Kaliumferrocyanidlsg. unter Verwendung von Uraniumnitrat oder Acetat oder Ammoniummolybdat als Indikator. Für die Tropfen bedienten sich Vff. einer Paraffinwachstafel statt der Porzellanplatte. Die Ggw. von Spuren Eisen in der Titrierfl. ist von Vorteil, weil die davon herrührende, schwach blaue Färbung kurz vor Beendigung der Hauptrk. verschwindet. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1278—79. 30/12. [4/12.] 1905. London.) LEIMBACH.

H. Cormimbœuf, *Bestimmung des Nickels.* Man scheidet aus der Ni-Lsg. alle durch H_2S in saurer Lsg. fällbaren Metalle aus, fällt dann das Eisen doppelt durch NH_3 und im ammoniakal. Filtrat Ni als Sulfid. Man filtriert den NiS-Nd. durch ein grofses Filter, das man nie leerlaufen läfst, wäscht schliefslich mit 90%ig. A. aus, verascht das Filter in einem Porzellantiegel, röstet hierin den Nd. erst vorsichtig, führt ihn dann in einen Pt-Tiegel über, erhitzt ihn hierin zur hellen Rotglut und wägt als Nickeloxyd. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 6—8. 15/1.) WOY.

E. Rupp, *Zur volumetrischen Bestimmung des Bleies als Jodat.* Die von MOSER (S. 400) angegebene Titrationsmethode für Blei ist vom Vf. schon (Arch. der Pharm. **241**. 435; C. **1903**. II. 1024) beschrieben worden. (Chem.-Ztg. **30**. 37. 17/1.) WOY.

Maurice Nicloux, *Bestimmung von kleinen Mengen Chloroform; ihre Bestimmung: 1. in der Luft; 2. im Blut oder einer wässerigen Flüssigkeit.* Erhitzt man 60 ccm einer alkoh. Chloroformlsg. mit 10 ccm 10%ig. alkoh. Kalilauge 30—45 Minuten, bei mehr als 50 mg Chlf. zur Sicherheit 1 Stunde am Rückflufskühler zum Sieden, so ist die Zers.: $CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + KHCO_3 + H_2O$ eine quantitative. Man läfst erkalten, gibt 15 ccm Wasser hinzu, neutralisiert genau mit H_2SO_4 in Ggw. von Phenolphtaleïn und titriert in Ggw. von K_2CrO_4 mit einer Silberlsg., die 8,535 g $AgNO_3$ im l enthält; 1 ccm dieser Lsg. = 2 mg Chlf. Der Fehler beträgt 1—2%. — Zur Best. des Chlf. in der Luft leitet man letztere in in einer Geschwindigkeit von 2 l pro Stunde durch zwei hintereinander geschaltete, mit 95%ig. A. gefüllte Waschflaschen. — Zur Best. des Chlf. in Blut oder einer wss. Fl. versetzt man die betreffende Fl. mit dem 5fachen Vol. 80—95%ig. A., säuert mit 0,25 g Weinsäure an, legt 10 ccm 95%ig. A. vor, destilliert $^1/_3$ des Vol. der Fl. ab und führt mit dem Destillat die Best. wie oben angegeben aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 163—65. [15/1.*].) DÜSTERBEHN.

Albert Lévy und A. Pécoul, *Über die Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft durch Jodsäureanhydrid.* (Vgl. S. 317). Ein Gemisch von 4 Vol. Acetylen u. 10000 Vol. Luft erzeugt in dem Chlf. des App. eine kaum merkliche Färbung, welche nach der Farbenskala nicht einmal $^1/_{200\,000}$ CO entspricht. Ein Gemisch von 1 Vol. Acetylen mit 10000 Vol. Luft gibt überhaupt keine Färbung mehr, während ein solches von 1 Vol. CO und 10000 Vol. Luft unter den gleichen Bedingungen — es passieren 3,5 l Luft den App. — das Chlf. intensiv färbt. Dort, wo der von

den Vff. konstruierte App. zum Nachweis des CO gebraucht wird, kann Acetylen, selbst wenn man dessen Ggw. in den bewohnten Räumen empfindet, die qualitative und quantitative Best. des CO nicht beeinflussen. Soll der App. zu technischen Bestst. benutzt werden, so muſs man nicht nur das Acetylen, sondern auch die übrigen, ev. vorhandenen Gase, wie H_2S, nitrose Dämpfe etc., zuvor beseitigen. Bei sehr genauen Bestst. wird das frei gemachte Jod nicht in Chlf., sondern in Kalilauge aufgefangen (Modifikation von RABOURDIN-NICLOUX). (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 162. [15./1.*].) DÜSTERBEHN.

W. Vaubel u. E. Bartelt, *Über die Verwendung von Methylenblau zur quantitativen Bestimmung von Sulfosäuren aromatischer Amino- und Oxyverbindungen.* Methylenblau besitzt bekanntlich die Fähigkeit, mit gewissen sauren Farbstoffen unl. Verbb. zu geben. Die Vff. versuchten nun, diese Verbindungsfähigkeit des Methylenblaues auch zur Gehaltsbest. aromatischer Sulfosäuren zu benutzen. Indessen gaben von vielen zur Unters. gelangten Verbb. nur wenige brauchbare Resultate: es verbindet sich *1-Aminonaphtalinsulfosäure-(4)* mit 1 Mol. *Methylenblau*, *1,6-Diaminonaphtalinsulfosäure-(4)* mit $^1/_2$ Mol., *1-Aminonaphtalindisulfosäure-(3,8)* mit ca. 1 Mol., *2-Oxynaphtalinsulfosäure-(6)* mit ca. $^1/_3$ Mol. Für die Analyse dieser Verbb. kann unter Umständen die Verwendung von Methylenblau angebracht sein; im allgemeinen sind aber für Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren andere Best.-Methoden vorzuziehen. (Ztschrft. f. Farbenindustrie **5**. 21—22. 15/1. Darmstadt. Lab. von W. VAUBEL.) PRAGER.

H. Hérissey, *Über die Bestimmung von kleinen Mengen Benzaldehyd.* Im Verlaufe seiner Arbeiten über gewisse, bei der Spaltung HCN und Benzaldehyd liefernde Glucoside suchte Vf. nach einem Verf., welches eine möglichst quantitative Best. des abgespaltenen Benzaldehyds ermöglicht. Folgender Weg führte zum Ziel. Man unterwirft das betreffende Glucosid der Spaltung durch Emulsin, destilliert von der Reaktionsfl. 50 ccm ab, versetzt das Destillat mit 50 ccm einer Lsg. von 1 ccm frisch rektifiziertem Phenylhydrazin u. 0,5 ccm Eg. in 98,5 ccm W., erhitzt die Fl. 20 bis 30 Minuten im sd. Wasserbade, sammelt den Phenylhydrazonniederschlag nach zwölfstündigem Stehen in einem Goochtiegel, wäscht ihn mit 20 ccm k. W. aus, trocknet ihn im Vakuum über H_2SO_4 und wägt. Durch Multiplikation des gefundenen Phenylhydrazons mit 0,54081 erhält man das Gewicht des Benzaldehyds. Zweckmäſsig wendet man nicht mehr Glucosid an, als 0,1—0,25 g Phenylhydrazon entspricht. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 60—65. 16/1. Paris. École sup. de pharm. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

C. J. Dickenson Gair, *Die Bestimmung von Naphtalin in Kohlengas*, wie sie Vf. vorschlägt, ist eine Abänderung der Methode von COLMAN und SMITH (J. Soc. Chem. Ind. **19**. 128; C. **1900**. I. 877). 100 Kubikfuſs des zu untersuchenden Gases läſst man durch 3 WOULFFsche Flaschen mit zusammen 500 ccm $^1/_{20}$-n. Pikrinsäurelsg. gehen und erhitzt den Inhalt dieser Flaschen dann auf dem Wasserbad bis zu 60°, um darin festgehaltenes Naphtalin und Naphtalinpikrat in Lsg. zu bringen. Dabei schützt man sich vor Verlusten an Naphtalin, indem man von dem Kolben im Wasserbade durch einen aufgesetzten Kork hindurch eine Röhre in ein Becherglas mit etwas Pikrinsäurelsg. aus den WOULFFschen Flaschen leitet. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Naphtalinpikrat aus, wird abfiltriert, im Vakuum oder in einem warmen Raum getrocknet u. gewogen. Anstatt das Pikrat zu wägen, kann man auch titrimetrisch mit $^1/_{10}$-n. NaOH u. Lakmus als Indikator die nicht umgesetzte Pikrinsäure bestimmen. Mit Erfolg hat Vf. seine Methode auch so modifiziert, daſs er das Gas durch 2 WOULFFsche Flaschen mit zusammen

350 ccm Essigsäure (D. 1,044) und 1 Flasche mit 150 ccm Pikrinsäurelsg. streichen liefs, im ganzen 3—6 Kubikfufs Gas mit einer Geschwindigkeit von 1 Kubikfufs in der Stunde. Unreines Gas läfst man zuvor durch h. Oxalsäure gehen. Den Inhalt der Flaschen versetzt man dann mit 500 ccm konz. Pikrinsäurelsg. und bestimmt das Pikrat wie oben gewichtsanalytisch. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1279—81. 30/12. [4/12.] 1905. London.) LEIMBACH.

F. P. Lavalle, *Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung.* Bei der Zuckerbest. im Harn etc. mit FEHLINGscher Lsg. wird die Feststellung des Endpunktes der Rk. oft dadurch erschwert, dafs sich das Cu_2O nur langsam absetzt und seine Farbe an die Oberfläche reflektiert. Vf. gründet auf die Eigenschaft des mit KOH oder NaOH in Cuprisalzlsgg. entstehenden Nd., sich bei Ggw. von Glucose etc. im Überschufs des Fällungsmittels zu l., folgende Methode: Man erhitzt ein Gemisch von 5—10 ccm FEHLINGscher Lsg., 30 ccm NaOH (1 : 3) und 50—60 ccm dest. W. bis zum beginnenden Sieden, und gibt nach und nach die Zuckerlsg. zu. Die Rk. ist beendet, wenn ein Tropfen der einfliefsenden Lsg. die blaue Farbe der FEHLINGschen Lsg. verschwinden macht. (Chem.-Ztg. **30**. 17. 10/1. Buenos Aires.) BLOCH.

B. Wagner und **A. Rinck**, *Neue Methode der quantitativen Zuckerbestimmung mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer.* Vff. wiederholen die Ausführungen von WAGNER (S. 91) in erweiterter Form. (Chem.-Ztg. **30**. 38—39. 17/1. Sondershausen.) WOY.

E. Lepère, *Über direkte und indirekte Extraktbestimmung.* Es ist ein Verdienst FARNSTEINERS (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 8. 593; C. **1905**. I. 124) für Fruchtsäfte und in erster Linie für den Citronensaft von völlig neuen Gesichtspunkten aus den Vers. zu einer exakten Best. des Gesamtextraktes unternommen zu haben. Die Unterschiede zwischen den direkt bestimmten u. dem nach FARNSTEINER berechneten Extrakte sind so erheblich, dafs die aus beiden Verff. sich ergebenden Zahlenwerte, insbesondere der Extraktrest, überhaupt nicht mehr vergleichbar sind. Das auffällige Auseinandergehen der nach den beiden Verff. bestimmten Werte, zumal in den inswischen von BEYTHIEN u. BOHRISCH (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **9**. 449; C. **1905**. I. 1676) mitgeteilten Analysen war für den Vf. ein Grund, die neue Methode nachzuprüfen. Den BEYTHIENschen Zahlen standen eigene Erfahrungen entgegen, wonach durchaus nicht immer der indirekte Extrakt höher ausfällt, als der direkt bestimmte. Bei der Unters. von Lsgg. bekannter Zus. fand Vf., dafs der gewichtsanalytischen Best. eine völlig ausreichende Genauigkeit zukommt, gleichzeitig entdeckte er unter den FARNSTEINERschen Konstanten eine Fehlerquelle, nach deren Korrektur die beiden Untersuchungsmethoden fast völlig gleiche Werte ergeben. Die Additionsmethode hat gegenüber der gewichtsanalytischen Best. von vornherein den Vorzug, dafs sie sich gewissermafsen aus der Gesamtanalyse von selbst ergibt. Unter Umständen kann sie sogar zur Aufdeckung von Fälschungen führen, die bei der gewöhnlichen direkten Best. vielleicht durchgehen würden, z. B. eines Glycerinzusatzes. Bei der FARNSTEINERschen Methode wird schliefslich bei Berechnung des totalen Extraktrestes wieder zur Zuckertabelle gegriffen. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint es allerdings, als ob die Werte der Zuckertabelle, sofern der gewichtsanalytisch bestimmte Extraktrest als Mafsstab genommen wird, den wirklichen Werten sehr nahe kommen und unbedenklich als Extraktrest in Rechnung gesetzt werden können.

Vfs. Vers. zeigen, dafs die Additionsmethode in Gemischen von Citronensäure u. Zucker sehr genaue Ergebnisse liefert. Dagegen bestätigt sich die Vermutung, dafs die Höhe des Faktors für die Mineralbestandteile durch eine wechselnde Zus. der Asche nicht wesentlich beeinflufst wird, dafs vielmehr vor allem das Verhältnis

von Mineralstoffen, in erster Linie der darin enthaltenen Carbonate u. Phosphate, zu freier S. maſsgebend ist. Der Faktor liegt tatsächlich zwischen 4,9—6,3 je gröſser der Säureüberschuſs, desto niedriger ist der Faktor. Aufserdem macht sich beim K-Citrat auch ein gewisser Einfluſs der absoluten Konzentration geltend, scheinbar jedoch nur bei niedrigerer Konzentration. Bei dieser doppelten Abhängigkeit des Faktors, einmal von dem Säuregehalt, zweitens von der absol. Konzentration des Salzes selbst, läſst sich die Veränderlichkeit des Faktors nicht einfach zahlenmäſsig zum Ausdruck bringen. Für die praktische Anwendung, insbesondere bei Citronensäften, greift man nicht sehr fehl, wenn man bei Mangel an Vergleichsmaterial den Faktor für ein gegebenes S.- u. Mineralstoffverhältnis einfach an einem entsprechend hergestellten Gemisch von Citronensäure und Kaliumcitrat bestimmt. Vf. schlieſst mit der Mitteilung von 9 Citronensaftanalysen u. einer Analyse selbstgepreſster Valencia-Apfelsinensaftes. Unvergorene Säfte zeigten bei der Extraktbest. kein anderes Verhalten als gegorene Säfte. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 1—10. 15/1. 1906. [29/11. 1905.] Leipsig. Lab. Dr. KALLIR.) WOY.

F. Utz, *Über Limonadenessenzen*. Die Limonadenessenzen enthalten im Gegensatz zu den Limonadensirupen keinen Zucker, sondern sind wss. Lgg. von Weinstein- oder Citronensäure, versetzt mit einer Lg. des betreffenden Fruchtäthers in A. und gefärbt mit einem Farbstoff. Zwei vom Vf. untersuchte Himbeeressenzen hatten D^{15}. 1,0170—1,0182 und enthielten in 100 ccm 18,34%, bezw. 24,46 Vol.-% A., 10,11—11,60 g Extrakt, 0,065—0,174 g Mineralstoffe, 8,03—11,156 g Weinsäure. Zwei Citronenessenzen hatten D^{15}. 1,0119—0,9786 u. in 100 ccm 25,08—29,08 Vol.-% A., 18,54—9,74 g Extrakt, 0,082—0,119 g Mineralstoffe, 15,57—9,38 g Weinsäure. Zucker fehlte in allen vier Essenzen, zwei von ihnen hatten einen Saponinzusatz. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 12—13. 15/1. 1906. [14/11. 1905.] Würzburg.) WOY.

G. Graf, *Zur Extraktbestimmung in Gersten*. Es ist wohl zweifellos sicher, daſs die Resultate, welche REICHARD und PUBUCKER (Z. f. ges. Brauw. **28**. 37; C. **1905**. I. 904) mit ihrer Methode erzielen, in der Tat die Werte vorstellen, welche wir analog dem Malzextrakt als Extrakt aus der Gerse herauszuholen vermögen, doch ist das Verf. für Massenanalysen nicht geeignet, weshalb Vf. das LINTNERsche Verf. so auszubauen gesucht hat, daſs es die REICHARD-PUBUCKERschen Zahlen erreicht. Die Gerste wird auf der Excelsiormühle geschrotet, so daſs der Schrot nach den Ergebnissen des VOGELschen Sortiersiebes 86,2% Mehl, 13,8% Gries, 0,2% Spelzen enthielt. 25 g dieses Schrotes werden mit 25 ccm Malzauszug und 50 ccm W. 15 Stdn. lang (über Nacht) eingeteigt. Hierauf erhitzt man langsam unter Umrühren und Ersatz des verdampfenden W. auf dem Sandbad zum Kochen und erhält 5—10 Min. im Kochen; nach dem Eintreten der Verkleisterung ist es zweckmäſsig, einige ccm h. W. zuzugeben. Nachdem man wieder auf 50° abgekühlt hat, gibt man weitere 75 ccm Malzauszug zu, geht im Maischbad in 25 Min. auf 75° und hält bei dieser Temperatur bis zur Verzuckerung. Nach dem Abkühlen wird auf 225 g aufgefüllt und weiter wie bei der Malzanalyse verfahren. Für die Gewinnung des Malzextraktes hat es sich als zweckmäſsig herausgestellt, bestes helles Malz als Grobschrot mit W. im Verhältnis 1 : 5 anzusetzen, während 2 Stdn. unter zeitweisem Umrühren stehen zu lassen u. dann durch ein Faltenfilter abzugieſsen. Einmaliges Zurückgieſsen genügt, um ein klares Filtrat zu erhalten. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 25—26. 13/1. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) WOY.

R. H. Williams und **H. C. Sherman**, *Der Nachweis, die Bestimmung und die Geschwindigkeit des Verschwindens von Formaldehyd in der Milch*. Es ist bekannt, daſs sehr kleine Mengen *Formaldehyd* nicht imstande sind, Milch dauernd zu kon-

servieren. Die Farbrkk., die zum Nachweis des Formaldehyds dienen, fallen allmählich schwächer aus und versagen schliefslich ganz. Es ist deshalb als möglich bezeichnet worden, Milch für den Verkauf mit so kleinen Mengen Formaldehyd zu konservieren, dafs der Formaldehyd schon wieder verschwunden ist, bevor eine Probe der damit versetzten Milch zur Unters. in die Hände des Analytikers gelangen und von diesem nachgewiesen werden kann. Es sind bisher nur wenige Verss. beschrieben worden, die den Zweck verfolgen, das Verschwinden des Formaldehyds quantitativ zu messen. Den Gegenstand betreffende Angaben von SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1037; C. **1903**. II. 1397) u. RIVAS (Univ. of Penn. Medical Bulletin **17**. 175. 1904) stimmen nicht überein.

Vff. beschreiben in der vorliegenden Abhandlung nach dieser Richtung hin ausgeführte Unterss.

Zum qualitativen Nachweis von Formaldehyd benutzten Vff. die von LEACH („Food Inspection and Analysis" S. 140) angegebene Probe mit HCl und $FeCl_3$. Diese besteht darin, dafs 10 ccm der zu prüfenden Milch in einer Porzellankasserole mit dem gleichen Volumen konz. HCl, die ca. 2 mg $FeCl_3$ enthält, versetzt wird. Das Gemisch wird unter zeitweisem Rühren langsam erhitzt und, falls nicht schon früher eine deutliche Rk. eingetreten ist, die Temperatur ca. 1 Minute lang gerade unter dem Kp. erhalten. Bei Ggw. von Formaldehyd entwickelt sich eine violette Färbung, im anderen Falle wird die Lsg. langsam braun. Zur quantativen Best. wurden 300 ccm Milch in einem Literkolben mit 3 ccm H_2SO_4 (1 : 3) angesäuert und über kleiner Flamme 60 ccm abdestilliert. Im Destillat wurde Formaldehyd mittels der KCN-Methode (ROMIJN, Z. f. anal. Ch. **36**. 18; C. **97**. I. 310) bestimmt. Es konnte auf diese Weise der Formaldehydgehalt der Milch bei jeder 1 : 160000 übersteigenden Konzentration bestimmt und bis zu dieser Verdünnung die Geschwindigkeit des Verschwindens quantitativ ermittelt werden.

Wss. Lsgg., die Formaldehyd im Verhältnis 1 : 5000—1 : 40000 enthalten, verlieren bei Zimmertemperatur allmählich an Stärke. Der Verlust steigt mit der Verdünnung und wird durch wirkliche Zers., nicht nur durch Polymerisation des Formaldehyds bedingt. Aus der Milch verschwindet zugesetzter Formaldehyd bei den üblichen Verdünnungen (1 : 10000—1 : 40000) 10—12mal so schnell, als aus wss. Lsgg. derselben Konzentration. Die Konzentration einer mit destilliertem W. bereiteten Formaldehydlsg. verringerte sich in 28 Tagen von 1 : 40000 auf 1 : 160000 während bei einem Parallelvers. mit Milch die gleiche Verringerung in 2 Tagen eintrat. Konzentriertere Lösungen sind beständiger. Eine wss. Formaldehydlsg. (1 : 1000) zeigte nach 5 Mon. keinen merkbaren Verlust. Bei Milch, die Formaldehyd im Verhältnis 1 : 1000 enthielt, verringerte sich der Formaldehydgehalt ungefähr ebenso schnell, wie bei einer wss. Lsg. 1 : 5000. Auf die Geschwindigkeit des Verschwindens scheint es keinen Einfluſs auszuüben, wenn man die Milch vor dem Zusatz des Formaldehyds sauer werden läfst.

Die Empfindlichkeit der HCl-$FeCl_3$-Probe für Formaldehyd geht bis zu einer Verdünnung von 1 : 250000. Das Sauersein der Milch beeinflufst die Empfindlichkeit der Rk. an sich nicht. Wenn aber Milch mit Formaldehyd konserviert worden ist, so ist letzterer zum grofsen Teil verschwunden, bevor die Milch sauer wird. In allen von den Vff. beobachteten Fällen wurden jedoch wenigstens so lange deutliche Rkk. erhalten, als die Milch süfs und von n. Aussehen blieb. Die Gallussäureprobe ist zwar umständlicher als die HCl-$FeCl_3$-Probe, ist aber bedeutend empfindlicher und gibt bei Proben, die so lange gestanden haben, dafs ihr Formaldehydgehalt schon fast verschwunden ist, beweiskräftigere Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1497—1503. Dez. [Okt.] 1905. New-York. Columbia Univ. Quant. Lab.) ALEXANDER.

C. Beger, *Formalin gegen Pfropfenbildung bei der Milchfettbestimmung in Gerbers Butyrometer.* Während bekanntlich ein etwas stärkerer Formalinzusatz die Löslichkeit der Milch im GERBERschen Säuregemisch merklich erschwert, ist, wie Vf. gefunden hat, bei wenig Formalin gerade das Umgekehrte der Fall. Bei Zugabe von 1 Tropfen 40%igem Formalin zu den sonst nach GERBER in das Butyrometer gefüllten Fll. wird einer Pfropfenbildung vorgebeugt, ohne daſs die Zahlen geändert werden. Auch bei Milch, die mit Cu-Ammoniumsulfat konserviert war, deren Fettgehalt nach GERBER wegen abnormer Pfropfenbildung im Butyrometer nicht zu ermitteln war, wurde des öfteren mit einem Tropfen Formalin ein brauchbares Resultat erzielt. Zur Vereinfachung kann man das Formalin gleich zu Amylalkohol zusetzen, der dadurch in seiner Wirksamkeit gar nicht verändert wird. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 6—8. Januar. Hohenheim. Landw. Versuchsstation.) WOY.

F. Utz, *Über die Brauchbarkeit der fuchsinschwefligen Säure zum Nachweis von Formalin in der Milch.* Zum Formalinnachweis in der Milch wurde von manchen Seiten fuchsinschweflige S. (SCHIFFsches Reagens) empfohlen, u. zwar sollte dieses Reagens zum Destillate aus 100 ccm Milch gesetzt werden. In der Milch selbst tritt Rötung des Reagenzes auch ohne Ggw. von Formalin auf. Doch kann man durch Zusatz geringer Mengen von SS. oder von konz. Natron- oder Kalilauge den Eiweiſskörpern der Milch leicht ihre Reaktionsfähigkeit gegen fuchsinschweflige S. nehmen. Alsdann tritt in der Kälte keine Rk. ein. Erhitzt man aber die Fl., so tritt auch ohne Zusatz von Formaldehyd allmählich eine Rotfärbung ein, die jedoch beim Erkalten der Fl. allmählich verblaſst, um schlieſslich ganz zu verschwinden. Bei formalinhaltiger Milch bleibt die Rötung jedoch bestehen. Bei geringerem Formalinzusatz kommt die Rk. aber nur sehr langsam und ist schon aus diesem Grunde unzuverlässig. Am besten eignet sich zum Formalinnachweis das von ARNOLD und MENTZEL (Chem.-Ztg. **26**. 246; C. **1902**. I. 1076) angegebene Verf. mittels salzsaurem Phenylhydrazin und Nitroprussidnatrium. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 12—13. Januar. Würzburg.) WOY.

M. Siegfeld, *Über das Vorkommen von Cholesterin und Lecithin in der Milch und ihre Bedeutung für die Fettbestimmung nach Gottlieb.* SIEGFELD und ROSENBAUM haben (Milchwirtschaftliches Centralblatt **1**. 244; C. **1905**. II. 275) den bei der GOTTLIEBschen Methode in Ä. übergegangenen Teil auf Lecithin untersucht und den sich allmählich aus der alkal. Lsg. abscheidenden feinen Bodensatz als ein Oxydationsprod. des Lecithins angesprochen. Vf. behandelt jetzt die Frage, ob auch im ätherl. Teil Lecithin oder Cholesterin vorhanden ist. Zur Unters. kam das aus 85 Magermilch- und Buttermilchunterss. nach GOTTLIEB erhaltene Ätherextrakt. Aus diesem schieden sich 0,035 g Unl. ab. Aus dem äth. Filtrat wurde ein Rückstand von 1,561 g erhalten. In diesem lieſs sich Cholesterin nach BÖMER gut nachweisen. Das Lecithin wurde aus dem Gehalte an P_2O_5 bestimmt. Es wurden 0,0128 g P_2O_5 erhalten = 0,141 g Lecithin = 0,0166% der Mich. Im Butterfett ist Lecithin nur spurenweise vorhanden. Für die Fettbest. nach GOTTLIEB ist der Befund insofern interessant, als nach dem vom Vf. gefundenen Werte in der Analyse als Nichtfett 0,41 mg in Ä. unl. Substanz, 0,36 mg Unverseifbares, 1,66 mg Lecithin, Sa. 2,43 mg mitgewogen wurden, also ein 0,02—0,03% betragender Fehler anzunehmen ist. Bei einem zweiten Vers. schüttelte Vf. 2 l Magermilch genau nach GOTTLIEB aus. Er erhielt 1,566 g Ätherextrakt mit 0,057 g Unverseifbarem u. 0,0144 g P_2O_5 = 0,1584 g Lecithin = 0,0079% der Milch, also erheblich weniger Lecithin als bei dem 1. Vers. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 1—5. Jan. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) WOY.

Hans Schrott-Fiechtl, *Über die Genauigkeit des Wollnyschen Refraktometers, der Gottliebschen und der Gerberschen acidbutyrometrischen Fettbestimmung.* Die GOTTLIEB-RÖSEsche Methode gilt heute als die exakteste gewichtsanalytische Milchfettbestimmungsmethode. Ihre zeitraubende und teure Ausführung macht sie jedoch für Massenuntersuchungen nicht geeignet. Vf. vergleicht 100 Bestst. des Milchfettes, die mit dem WOLLNYschen Refraktometer und nach GOTTLIEB-RÖSE ausgeführt wurden, und kommt zu dem Schlufs, dafs beide Methoden praktisch und vom mathematischen Standpunkt aus durchaus gleichwertig sind. Ebenso günstig stellt sich die GERBERsche Methode. Bei dieser ist die mittlere Schwankung sogar dreimal kleiner als bei den beiden anderen Methoden. Unfraglich hat eine Schnellmethode, wenn sie exakt ist, den grundlegenden Vorteil für sich, dafs sie ungleich weniger Fehlerquellen und aufserdem meist weniger weitgehenden Fehlermöglichkeiten unterworfen ist wie die Gewichtsanalyse. Wenn manche Sachverständige vor Gericht die Genauigkeit der beiden Schnellmethoden niedriger einschätzen als die der gewichtsanalytischen Best., so kann Vf. solches auf Grund seiner Befunde nicht für gerechtfertigt halten. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 13—19. Jan.)
WOY.

C. Stiepel, *Die Untersuchung der Fette auf ihren seifebildenden Fettsäuregehalt mittels des Fettanalysators nach Dr. C. Stiepel.* Der vom Vf. angegebene App., D.R.G.M. 223748 — Bezugsquelle Dr. PETERS & ROST, Berlin N. 4 — besteht aus einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Cylinder, der mit Aufhängeösen versehen ist und dem vom Vf. früher (Seifensiederzeitung **31**. 279; C. **1904**. I. 1673) beschriebenen Seifenanalysator ähnelt. Der Rundkolben ist aufserdem mit einem innen und aufsen U-förmig gebogenen Rohr versehen, das als Heber dient. Ferner ist zur Ausführung der Analyse noch, wie beim Seifenanalysator, ein Trichter mit Gummischlauch, ein Siederohr, ein Wasserbad, Mefscylinder etc. erforderlich. Aus dem zu untersuchenden Fett hat man zunächst das W., die Schmutzteile etc. neben dem Unverseifbaren zu entfernen, dann aus dem verseiften Fett die Fettsäure abzuscheiden und zu wägen. Bezüglich der Arbeitsweise mit dem Fettanalysator und der Berechnung der Analysenzahlen unter Heranziehung der SZ. der Fette sei auf das Original verwiesen. (Seifensiederzeitung **33**. 5. 3/1. 21. 10/1. 36—37. 17/1. u. 51. 24/1.)
ROTH-Breslau.

H. Lührig, *Zur Beurteilung der Reinheit des Butterfettes.* Vf. schliefst seine Kritik der in den letzten Jahren zur Beurteilung der Reinheit von Butter empfohlenen Verff. damit, dafs nur die BÖMERsche Phytosterinacetatprobe nicht nur widerspruchslos hingenommen, sondern auch allseitige Anerkennung gefunden hat; alle anderen Vorschläge haben bei der Nachprüfung die Hoffnungen, die anfänglich auf sie gesetzt wurden, teils garnicht, teils in ungenügendem Mafse erfüllt. Insbesondere hat das Verf. von JUCKENACK und PASTERNACK (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 192; C. **1904**. I. 1025), die Best. der Molekulargewichtszahlen, sich als bedeutungslos erwiesen. Die Annahme, dafs diese Zahlen zu gewissen Jahreszeiten nicht erheblich schwanken u. jedenfalls nicht in direktem Zusammenhange mit den flüchtigen Fettsäuren u. den VZ. stehen sollen, ist durch die Arbeiten von ARNOLD (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 223; C. **1905**. II. 1129) endgültig widerlegt, da aus den Werten der RMZ. u. VZ. das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren mit hervorragender Genauigkeit auf rechnerischem Wege ermittelt werden kann. Auch der von JUCKENACK u. PASTERNACK eingeführte Begriff der Differenz besagt, da die Differenz eine Funktion bestimmter, in engem Zusammenhange stehender analytischer Konstanten ist, nichts mehr u. weniger als diese selbst. Über die Gröfse der Schwankungen der POLENSKEschen Zahl fehlt es noch an den nötigen Erfahrungen, insbesondere liegen noch keine Verss. vor über deren Abhängigkeit von Kokoskuchen-

fütterung, u. doch bildet die Kenntnis gerade dieser Verhältnisse die erste Grundlage dafür, ob dieser Methode absol. Vertrauen entgegengebracht werden kann oder nicht. Vf. vermifst an neueren Arbeiten vielfach den markanten Hinweis auf die natürlichen Veränderungen, denen das Butterfett als Prod. komplizierter physiologischer Vorgänge im Tierkörper und unter dem Einflusse zahlreicher Faktoren, wie z. B. Fütterung, Viehhaltung, Laktationsstadium etc., ausgesetzt ist.

Um etwaigem Schematisieren Einhalt zu tun, berichtet Vf. über Fütterungsverss. von Kühen mit Kokoskuchen und die an der erhaltenen Milch feststellbaren Beeinflussung ihrer Zus. durch diese Fütterung. Die Erniedrigung der RMZ. erfolgte nicht plötzlich, sondern nahm einen allmählichen Verlauf, nachdem sogar bis zum 3. Tage eine Steigerung von 25,58 auf 27,00 eingetreten war. Die niedrigsten Werte, 19,5, wurden am 11. u. 12. Tage erhalten, nachdem die Fütterung mit Kokoskuchen bereits aufgehört hatte. Von da ab stiegen die Zahlen allmählich wieder an, um bei erneuter Darreichung von Kokoskuchen abermals langsam zu fallen. Die Beeinflussung der VZ. scheint dagegen unmittelbar zu erfolgen; die höchsten Werte 236,3 wurden am 3. u. 4. Tage erhalten. Von da setzte ein allmähliches Fallen ein, doch blieben die Werte fortdauernd hoch, selbst an den Tagen ohne Kokoskuchenfütterung. Hand in Hand mit der Veränderung der VZ. des Fettes geht eine solche, wenn auch nicht regelmäfsige, der nichtflüchtigen Fettsäuren und mithin der Molekulargewichte. Keiner der Werte pafst z. B. in den Rahmen der in der ersten JUCKENACK- u. PASTERNACKschen Mitteilung namhaft gemachten Zahlen (259,5—261,0), desgleichen unterschreiten alle Werte den von den Genannten in ihrer zweiten Mitteilung angegebenen, von ihnen gefundenen niedrigsten Wert 258,8. Würde man lediglich die Molekulargewichtswerte im Bilde der übrigen Kriterien (RMZ. und VZ.) bei der Beurteilung derartiger Butterfette zu Grunde legen, dann würde man ganz erhebliche, im Höchstfalle etwa 25—30% betragende Kokosfettzusätze annehmen müssen, zumal unter Berücksichtigung der sogen. „Differenz“. Anormale Zahlen rechtfertigen noch nicht einmal immer das Bestehen eines Verdachtes u. die Ergebnisse der Fütterungsverss. reden doch eine zu deutliche Sprache, als dafs eine rein schematische Beurteilung nach Grenzzahlen platzgreifen könnte. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. 11. 11—20. 1/1. 1906. [Nov. 1905.] Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt d. Stadt.) WOY.

K. Farnsteiner, K. Lendrich u. P. Buttenberg, *Zusammensetzung des Fettes von stark mit ölhaltigen Futtermitteln gefütterten Schweinen.* Der Nachweis von Phytosterin in tierischen Fetten ist durch das BÖMERsche Phytosterinacetatverf. aufserordentlich verschärft worden, so dafs sich schon 1% Baumwollsamenöl in Schweinefett in der Regel sicher nachweisen läfst. Vff. haben es für wünschenswert gehalten, die Frage, ob das Fett von Schweinen, welche mit baumwollsamenölhaltigen Futtermitteln gefüttert worden sind, nicht trotzdem Phytosterin enthalten könnte, so dafs sich die Beurteilung derartiger Fette auf unsicherem Boden bewegen müfste, durch die endgültige Beweisführung strengster Art zu entscheiden, u. das Fett selbstgefütterter Schweine daraufhin geprüft. Die ausgelassenen Fette der mit Baumwollsamenmehl gefütterten Versuchstiere zeigten an unverseifbarer Substanz im Rückenfett 0,118%, Bauchfett 0,147%, Flomenfett 0,136% u. Darmfett 0,217%. Die Zahl der Kristallisationen des Cholesterinacetats wurde in einzelnen Fällen auf sieben gesteigert. In keinem Falle wurden, trotz andauernder Verfütterung von reichhaltigen Mengen phytosterinhaltinen Futters, für den F. des Cholesterinacetats irgendwie abnorme Werte erhalten. Der höchste Wert betrug 115,6°, es war somit in keinem Falle ein Übergang von Phytosterin in das Fett nachweisbar. Ferner bestätigte sich die schon bekannte Tatsache, dafs das Fett vom Rücken und vom Bauch erheblich weicher ist, als das den inneren Teilen entstammende. Demgemäfs

sind die Jodzahlen der Fette vom Rücken und Bauch erheblich höher als die entsprechenden Werte des Flomen- und Darmfettes, die EE. dagegen niedriger. In allen Fetten war Linolsäure nachweisbar. Auch der die Farbenrk. von HALPHEN liefernde Stoff des Baumwollsamenöles war zu einem bedeutenden Anteil in das Fett übergegangen.

Nach allen bisherigen Erfahrungen kann es nunmehr keinem Zweifel unterliegen, daſs die auf dem BÖMERschen Verf. beruhende amtliche Anweisung zur Unters. von Fetten auf einen Gehalt an pflanzlichen Fetten, das Phytosterinacetatverf., durchaus zuverlässig ist, so daſs, falls das isolierte Cholesterinacetat einen F. von 117° oder darüber zeigt, mit voller Sicherheit auf die Anwesenheit eines pflanzlichen Öles geschlossen werden kann. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 1—8. 1/1. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) WOY.

E. A. Mann, *Die Spiritusstärke von Essenzen.* Unter den Methoden zur Best. der Stärke des A. in Essenzen benutzt Vf. im gewöhnlichen die der Association of Official Agricultural Chemists of America (Bulletin 46, U. S. Dep. of Agriculture), wonach man die Probe auf das 4-fache verd., nach Zusatz von 5 g Mg-Carbonat schüttelt, 100 ccm abfiltriert und destilliert und die Stärke des Destillats mit 4 multipliziert. Der Methode von THORPE u. HOLMES (J. Soc. Chem. Ind. **1903**. 232; C. **1903**. I. 603) bediente sich Vf. zur Kontrolle, doch hat er auch die Methode ALLENS gut gefunden, der die Probe auf das 8-fache verd., Ca-Chlorid und Dinatriumphosphat zugibt, 100 ccm abfiltriert und destilliert, die Stärke des Destillats aber mit 8 multipliziert. Die Stärke des A. bestimmt man jeweils am sichersten mit dem Pyknometer. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1284. 30/12. [4/12.*] 1905. London.) LEIMBACH.

S. Bein, *Über Schaumweine und deren Beurteilung.* Von einer Beurteilung einzelner Qualitäten ist dem Chemiker abzuraten. Mit Hilfe der Analyse ist jedoch eine teilweise Lösung der Frage durchzuführen. Hierfür ist es nötig, die Grundweine (Cuvées) zu untersuchen, wodurch eine Entscheidung darüber möglich wird, ob ein im Sinne der gesetzlichen Bestst. zu beanstandendes Prod. vorliegt oder nicht. Schwieriger ist die Feststellung, ob die Schaumweine durch Flaschengärung (die Gärungsprodd. ergeben nur wenig Anhaltspunkte) oder mittels besonders erzeugten CO_2 hergestellt ist, da die minimalen Verunreinigungen des von auſsen, namentlich nach dem neuen Verf. zugeführten CO_2, kaum nachzuweisen sind. Doch ist auch dies wiederholt gelungen. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 138—39. Berlin.) MACH.

A. Hubert, *Bestimmung der freien und gebundenen Weinsäure im Wein.* Zur Best. des Weinsteins dampft Vf. nach dem Vorschlage von REBOUL 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf etwa 5 ccm ein, läſst über Nacht stehen, gibt dann 2—3 ccm 40—42%ig. A. zu, rührt sehr sorgsam durch und dekantiert durch einen Goochtiegel mit Asbest. Man wiederholt das Ausziehen mit 2—3 ccm A., spült schlieſslich den Rückstand in den Tiegel über und wäscht ihn hier aus. Es sind im ganzen nicht mehr als 20 ccm A. zu verwenden. Dann bringt man den Tiegelinhalt in eine Schale, löst in h. W. und titriert mit $^1/_{10}$-n. Lauge, Phenolphtaleïn als Indikator. Faktor ist 0,188. Man addiert 0,02 g Weinstein als Korrektur des l. gebliebenen Teiles. Sobald der Wein jedoch K_2SO_4 u. freie Weinsäure enthält, ist diese Methode fehlerhaft, da sich durch Umsetzung erst Weinstein bilden kann, der im Wein selbst nicht enthalten ist. In diesem Falle ist die Titration des wasserl. Teiles der Asche richtiger. Man wäscht die Asche von 25 ccm Wein auf einem kleinen Filter mit höchstens 50 ccm k. W. aus und titriert das Filtrat, Phenolphtaleïn als Indikator. Zur Best. der freien Weinsäure gibt man zu 100 ccm

Wein 10 Tropfen einer 20%ig. KBr-Lsg. und verfährt sonst wie oben. Der Unterschied beider Bestst. wird auf Weinsäure umgerechnet. Zur Best. der an alkal. Erden gebundenen Weinsäure bestimmt Vf. die Alkalität der gesamten Weinasche, und bringt von dieser die Alkalität des wasserl. Teiles in Absug. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 1—5. 15/1. Béziers. Önologisches u. Agrikultur-Lab.) WOY.

A. Jonscher, *Zur Beurteilung von Weinessig und dessen Abkömmlingen.* Vf. behandelt die Frage, welche Mindestansprüche man bezüglich Extrakt, Weinsäure, Mineralbestandteile, Phosphorsäure und Glycerin an einen reinen Weinessig, bezw. einen mit 20% Wein hergestellten Essig zu stellen berechtigt sein könnte. Seine Ausführungen lassen zugleich erkennen, wie unsicher zurzeit die Beurteilung von Weinessig auf Grund der chemischen Daten ist, worauf in der sich anschliefsenden Diskussion von verschiedenen Seiten noch besonders hingewiesen wird. (Z. öffentl. Ch. **11**. 467—73. 30/12. [26/9.] 1905. Zittau. 10. Hauptvers. des Verband. selbst. öff. Chem. Deutschlands in Magdeburg.) WOY.

Ryokichi Inada, *Über den Nachweis der Glyoxylsäure im Harn.* Die von EPPINGER angegebene Indolrk. auf *Glyoxylsäure* (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 489; C. **1905**. II. 154) fällt im Harn der Pflanzenfresser oft positiv aus, u. sie ist, wie Unterss. Vfs. an Kaninchen, die mit Heu gefüttert wurden, dann die auf Heuaufguſs selbst, zeigen, auf die B. von Nitrosoindol infolge Anwesenheit von Nitriten zurückzuführen. Gegenüber der echten Glyoxylsäureindolrk. tritt sie in diesem Falle auch bei Zusatz von verd. H_2SO_4 zu der mit Indol versetzten Fl. auf. Mit Skatol und konz. H_2SO_4 gibt der nitrithaltige Harn nur einen gelben Ring, Glyoxylsäure hingegen einen purpurroten, darüber einen gelben u. grünen. Wird der Harn so weit verdünnt, daſs er mit Indol u. konz. H_2SO_4 eben nur eine rosenrote Färbung gibt, so geht bei Anwesenheit von Nitrit die Färbung zuerst in Violett, dann in Grün über, nach einigem Stehen scheidet sich ein flockiger Nd. ab. Die mit Spuren von Glyoxylsäure erhaltene Rosafärbung ist hingegen beständig. — Das im Heuinfus gefundene Nitrit entsteht vermutlich der Hauptmenge nach durch bakterielle Reduktion aus den vorhandenen Nitraten und verschwindet dann beim Weitergehen der Reduktion. Gleiche Verhältnisse liegen bei dem nitrathaltigen Harn vor. — Um sich bei der Rk. von den störenden Harnfarbstoffen und nicht flüchtigen Harnbestandteilen zu schützen, ist sie jedenfalls an dem sauren Destillat auszuführen. — Was die Herkunft der Nitrite im Harn anlangt, so stammen sie sicher aus den Nitraten der Pflanzennahrung her. — Im Hundeharn findet sich sehr oft eine — von Glyoxylsäure verschiedene — Substanz, die mit Skatol, nicht mit Indol, beim Unterschichten mit konz. H_2SO_4 einen purpurroten Ring gibt, u. die auch ins saure Destillat übergeht. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **7**. 473 bis 478. Dezember 1905. Straſsburg. Physiolog.-chem. Inst.) RONA.

G. Bredemann, *Über die Alkaloide der Rhizome von Veratrum album und über die quantitative Bestimmung derselben.* Die Best. des Alkaloidgehalts der Rhizome wird wie folgt ausgeführt. 12 g Pulver schüttelt man mit 120 ccm eines Gemisches aus gleichen Vol. Ä. u. Chlf. durch, setzt 10 ccm Natronlauge hinzu, läſst 3 Stdn. unter häufigem Umschütteln stehen, gibt so viel W. hinzu, bis das Pulver zusammenballt, gieſst die Ä.-Chlf.-Schicht ab, klärt sie mit gebrannter Magnesia und 3—4 Tropfen W. und filtriert 100 ccm ab. Das Filtrat schüttelt man dreimal mit je 10 ccm essigsaurem W. aus, macht die vereinigten Auszüge alkal., schüttelt mit dem Ä.-Chlf.-Gemisch dreimal aus, verdunstet das Lösungsmittel, trocknet bei 100° und wägt. Zur Best. des Alkaloidgehalts der Tinkturen verfährt Vf. nach der von ihm modifizierten KATZschen Methode (Apoth.-Ztg. **18**. 817; C. **1904**. I. 124). Auſser

auf gewichtsanalytischem Wege lassen sich die Bestst. nach dem Verf. von KELLER auf maſsanalytischem Wege ausführen, unter Zugrundelegung eines mittleren Mol.-Gew. von 424. Auf diese Weise wurde in den Rhizomen von Veratrum album ein Gesamtalkaloidgehalt von 0,19928—0,93280% gefunden. Die Nebenwurzeln erwiesen sich in 2 Fällen als alkaloidreicher, in 2 weiteren Fällen als alkaloidärmer wie die Rhizome.

Da die gewichtsanalytische Methode stets höhere Werte lieferte als die maſsanalytische, so stellte Vf., um entscheiden zu können, ob das titrimetrische Verf. bei den Veratrumalkaloiden anwendbar sei oder nicht, Kontrollverss. mit reinen Alkaloiden an, wobei er gut stimmende Resultate erhielt. Zur Darst. der reinen Alkaloide macerierte Vf. 5 kg grobes Pulver einige Tage mit einem Gemisch aus 2 Tln. Ä. und 1 Tl. Chlf. unter Zusatz einer genügenden Menge Natronlauge, goſs die Ä.-Chlf.-Schicht ab, schüttelte das Pulver noch zweimal mit neuen Mengen des Ä.-Chlf.-Gemisches aus, destillierte die vereinigten Auszüge bis zur Konsistenz eines dünnen Extraktes ab, zog dieses mehrmals mit essigsäurehaltigem W. aus und behandelte die wss. Fl. nach dem Metaphosphorsäureverf. SALZBERGERs (Arch. der Pharm. **228**. 462; C. **90**. II. 706). Der aus Jervin und Rubijervin bestehende Nd. wurde ausgewaschen, das Filtrat mit NH_3 stark alkal. gemacht und nacheinander mit Ä. (Protoveratrin) und Chlf. (Pseudojervin) ausgeschüttelt.

Jervin, $C_{26}H_{37}O_3N \cdot 2H_2O$, weiſse, dem Morphinsulfat ähnliche, nadelförmige Prismen, F. nach dem Trocknen 241°, ll. in Chlf., zl. in A., swl. in Ä., fast unl. in Bzl. und PAe., wird in 0,5%ig. essigsaurer Lsg. durch Bleiessig u. $HgCl_2$ nicht verändert, durch Quecksilberjodidjodkalium weiſs, durch Phosphormolybdänsäure, Kaliumkadmiumjodid, Phosphorwolframsäure und Bromwasser hellgelb, durch Jodjodkalium braun, durch Pikrinsäure stark gelb, durch $PtCl_4$ u. $AuCl_3$ hellorangerot gefällt, durch Gerbsäure schwach getrübt, durch K_2CrO_4 u. MILLONs Reagens erst getrübt, dann hellgelb, bezw. weiſs gefällt. Konz. H_2SO_4 färbt das Jervin nacheinander gelb, grüngelb, dunkelgrün, schmutziggrün und braun, konz. HCl erst gar nicht, dann schwach hellrosa, konz. HNO_3 erst gar nicht, dann langsam hellgrüngelb, ERDMANNs Reagens rotgelb, goldgelb, braungelb, grünbraun, im Sonnenlicht grün fluoreszierend, FRÖHDEs Reagens gelb, gelbgrün, dunkelgrün, dunkelbraun, Vanadinschwefelsäure goldgelb, grünbraun, braunrötlich, hellbraun, Zucker + H_2SO_4 goldgelb, braun, dunkelbraun. Bildet mit SS. gut kristallisierende Salze. Sulfat, vierseitige, flache Prismen aus absol. A., gibt mit konz. H_2SO_4, ERDMANNs u. FRÖHDEs Reagens die gleichen Färbungen wie die freie Base. $C_{26}H_{37}O_3N \cdot HCl \cdot 2H_2O$, kurze vierseitige, stark lichtbrechende Prismen aus absol. A., geben mit konz. H_2SO_4 und ERDMANNs Reagens die gleichen Färbungen wie die freie Base, färben sich mit FRÖHDEs Reagens grün, grüngelb und dunkelgrün. $C_{26}H_{37}O_3N \cdot HNO_3$, vierseitige Prismen, färben sich mit konz. H_2SO_4 goldgelb, braun, im Sonnenlicht grün fluoreszierend, dann dunkelbraungrün u. dunkelgrün, mit ERDMANNs Reagens ziegelrot, rotbraun, braun, im Sonnenlicht grün fluoreszierend, mit FRÖHDEs Reagens ähnlich wie mit konz. H_2SO_4. Acetat, vierseitige, etwas flache, kristallwasserhaltige, stark lichtbrechende Prismen, bedeutend leichter l. in W. als die vorhergehenden Salze, färbt sich mit konz. H_2SO_4, ERDMANNs und FRÖHDEs Reagens wie die freie Base, mit Vanadinschwefelsäure goldgelb, dunkelbraungrün, dunkelgrün. Phosphat, weiſse, sehr dünne, zu Büscheln vereinigte Nadeln, ll. in W., färbt sich mit H_2SO_4, ERDMANNs u. FRÖHDEs Reagens wie die freie Base. $C_{26}H_{37}O_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, Prismen, swl. in W. $(C_{26}H_{37}O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 1,5H_2O$, blaſs orangerotes, amorphes Pulver, swl. in W.

Rubijervin, $C_{26}H_{43}O_3N \cdot H_2O$, nadelförmige Prismen, F. 234°, zl. in h. Chlf., weniger in A., swl. in Ä. und PAe., wird in 0,5%ig. essigsaurer Lsg. durch Bleiessig, $HgCl_2$, $PtCl_4$ u. K_2CrO_4 nicht verändert, durch Quecksilberjodidjodkalium, Phos-

phormolybdänsäure, Kaliumkadmiumjodid, Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure gelblichweifs bis gelb, durch Jodjodkalium braun, durch $AuCl_3$ rotgelb gefällt, durch Gerbsäure getrübt, durch Bromwasser erst gelb getrübt, dann gefällt. Konz. H_2SO_4 färbt das Rubijervin nacheinander goldgelb, orangerot, dunkelrot, konz. HCl in der Kälte gar nicht, in der Wärme rotviolett, dann gelblich unter Abscheidung eines amorphen Körpers, konz. HNO_3 in der Kälte gar nicht, in der Wärme hellrosa, später gelblich, ERDMANNs Reagens grünlichgelb, hellgelb, hellrotbraun, FRÖHDEs Reagens gelb, bräunlich, bräunlichrot, weinrot, Vanadinschwefelsäure grüngelb, hellbräunlich, braunrot, dunkelrot, braungelb, Zucker + H_2SO_4 hellbraun, rotbraun, dunkelbraun. Bildet mit SS. gut kristallisierende, in W. nicht swl. Salze.

Pseudojervin, $C_{29}H_{43}O_7N$, dünne, sechsseitige Tafeln aus dem Sulfat, F. 304°, ll. in Chlf., swl. in A., fast unl. in Ä., PAe. u. Bzl. Konz. H_2SO_4 färbt das Pseudojervin nacheinander grünlichgelb, grün und schmutziggrün, konz. HCl in der Kälte gar nicht, in der Wärme hellgrünlich. Das Sulfat, lange Prismen, ist in W. nicht swl., das Chlorhydrat dagegen swl.

Protoveratrin, farblose, vier- oder sechsseitige Plättchen aus absol. A., zl. in Chlf. und h. absol. A., swl. in k. Ä., unl. in Bzl., W. u. PAe. Konz. H_2SO_4 färbt das Protoveratrin nacheinander gelbgrün, grünlichblau, blau und blauviolett, konz. HCl in der Kälte gar nicht, in der Wärme rosa, dann rot, Zucker + H_2SO_4 goldgelb, grüngelb, grünbraun und dunkelbraun.

Aus der Mutterlauge des Protoveratrins isolierte Vf. in geringer Menge eine Base, die aus absol. A. in weifsen, kugelförmig gruppierten Nadeln, F. 239—241°, kristallisierte und sich durch besonders schöne Farbenrkk. auszeichnete. Ob dieser Körper mit dem Rubijervin identisch oder eine neue, veratrinähnliche Base ist konnte vorerst an Mangel an Material nicht entschieden werden. (Apoth.-Ztg. **21**. 41—45. 17/1. 53—56. 20/1. Marburg.) DÜSTERBEHN.

H. Köhler, *Beitrag zum Nachweis von Verfälschungen im Naturasphalt.* MALENKOVIČ behauptet (Österr. Chem. Ztg. **8**. I. 23; C. **1905**. I. 1283), dafs sich die Einreihung der Petrolpeche unter die Naturasphalte nur gezwungen wissenschaftlich begründen läfst, und will die Petrolpeche zu den Teerpechen stellen. Demgegenüber weist Vf. auf die grofsen Analogien hin, die zwischen Petrolpechen und Naturasphalten bestehen, sowohl hinsichtlich der B. durch Polymerisation aus Petroleum, wie der elementaren Zus. Die wenigen qualitativen Rkk., welche MALENKOVIČ zur Unterscheidung natürlicher von künstlichen Asphalten angibt, und die fast durchweg auf der Färbung gewisser Lösungsmittel beruhen, können keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen, so lange es unter den Naturasphalten „Ausnahmen" gibt, wie die Asphalte von Tetaros und Derna, die, wie er selbst zugibt, sich „mehrfach wie Petrolpech verhalten". Leicht ist es bislang nur, eine Verfälschung von Naturasphalt mit Steinkohlenteerpech nachzuweisen. Zurückgewiesen mufs ferner die Behauptung werden, dafs der Gebrauch erweichender Zusätze (z. B. bei der Goudronfabrikation) unnötig und meist als Verfälschung zu bezeichnen ist. So lange sie sich auf wirklich geeignete Materialien, wie Bergteer, Huile oder Goudron d'Autun, Shale grease, Still botoms oder Paraffinöl im richtigen Verhältnis beschränken, sind sie weder als eine Verfälschung, noch als stillschweigend geduldet zu betrachten, sondern ganz allgemein und seit frühester Zeit bekannt. (Chem.-Ztg. **30**. 36—37. 17/1. Perth Amboy. N. J.) WOY.

Rud. Ditmar, *Eine neue Methode der Rohkautschukbestimmung.* Vf. beschreibt eine Methode zur *Bestimmung von Rohkautschuk*, die sich im wesentlichen an bekannte Methoden anschliefst. Sie unterscheidet sich von diesen aber besonders dadurch, dafs das Filtrieren vermieden wird, das bei Kolloiden immer Schwierig-

keiten bereitet. Die Herst. eines maſsgebenden Durchschnittsmusters hält Vf. im Gegensatz zu HENRIQUES (vgl. LUNGE, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 1900, Bd. III, S. 221) auch im Laboratorium für ausführbar. Der Gang der vom Vf. angegebenen Methode ist folgender: 1. Best. der Feuchtigkeit durch Trocknen von ca. 1 g Rohkautschuk aus dem Balleninnern bei 60°. — 2. Herst. einer Durchschnittsprobe aus 4—10 g Rohkautschuk. Zu diesem Zwecke wird der Rohkautschuk auf angewärmter oder bei harzreichen Sorten auf kalter Walze behandelt, bis ein vollkommen gleichmäſsiges Muster entstanden ist. — 3. Best. der anorganischen Verunreinigungen durch Veraschung von 1 g des Durchschnittsmusters im Platintiegel. — 4. Best. des Harzgehaltes in ca. 4 g der am besten im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 getrockneten Durchschnittsprobe durch 3—5-stündiges Extrahieren mit 130 ccm Aceton im SOXHLETschen App. Das Acetonextrakt wird nach dem Abdestillieren des Acetons gewogen und der Kautschuk über Paraffin im Vakuumexsikkator getrocknet und gewogen. — 5. Quellen von ca. 1 g der entharzten und getrockneten Durchschnittsprobe durch Erhitzen mit 100 ccm Bzl. auf dem Wasserbade, bis eine gleichmäſsige, dünnfl. Quellung entstanden ist (ca. 2 Stunden). — 6. Best. der Summe der organischen und anorganischen Verunreinigungen durch Centrifugieren der Benzolquellung. Die Benzolquellung wird in die gewogenen und graduierten Gläser einer Centrifuge gebracht und 10—20 Minuten lang centrifugiert. Die vollkommen klare Quellung wird abgegossen und der Nd. mit reinem, w. Bzl. aufgerührt und von neuem centrifugiert. Dies wird so oft wiederholt, bis der Nd. vollkommen rein ist. Dann wird nacheinander mit etwas A. und Ä. centrifugiert und schlieſslich bei 90° getrocknet und gewogen. Die Differenz von 6 und 3 ergibt den Gehalt an organischen Verunreinigungen. Der Reinkautschukgehalt ergibt sich aus der Differenz sämtlicher Beatst. von 100. Er kann aber auch dadurch bestimmt werden, daſs die mit dem Waschbenzol vereinigte Benzolquellung zur Trockne verdampft und der Rückstand im Vakuumexsikkator über Paraffin getrocknet und gewogen wird. Für genaue Beatst. empfiehlt Vf., sämtliche Beatst. mit je 6 Proben auszuführen und das Mittel der Resultate als richtig anzunehmen. (Gummi-Ztg. Dresden **20**. 364—66. 19/1. 1906. [Dez. 1905.] Graz. Kautschuklab.) ALEXANDER.

Leo Neustadtl, *Zur Bestimmung des Ölgehaltes in Paraffinschuppen.* Vf. hat folgendes Verf. ausgearbeitet: 1 g der fein geriebenen Probe wird mit 10 ccm Aceton bei Zimmertemperatur, unter öfterem Umrühren, 1—2 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird in einer Kältemischung auf —15° abgekühlt, in einem ebenfalls gut gekühlten Filtrierröhrchen über Baumwolle filtriert und mit gekühltem Aceton nachgewaschen. Das verwendete Filtrierröhrchen ist mit seinem Stengel in einen gröſseren Trichter dicht eingeschliffen, so daſs der zwischen Filtrierröhrchen und Trichter gebildete Raum zur Aufnahme einer Kältemischung dienen kann. Das Filtrat wird in einem gewogenen Kölbchen aufgefangen, das Aceton abdestilliert und Kölbchen samt Öl im Trockenschrank bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Diese Methode kann auch zur Best. des Paraffins in Paraffinölen dienen, wo sie gegenüber der heute üblichen Ä.-A.-Methode mit Vorteil verwendet werden kann. (Chem.-Ztg. **30**. 38. 17/1. Wien.) WOY.

Technische Chemie.

W. Redenbacher, *Untersuchung eines Speisewasserreinigers.* Vf. beantwortet die Kritik von BASCH (S. 408) dahin, daſs BASCH seine Rechnungen von falschen Annahmen ausgehend gemacht hat. Die Erfahrungen im praktischen Betriebe lehren, daſs es recht zweckmäſsig ist, die gleichzeitige Verbrauchsdauer für Kalk

und Soda zur Bedingung zu machen, da andernfalls die Sicherheit für die richtige Bedienung beeinträchtigt wird. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 37—38. 13/1.) Woy.

Karl Schreiber, *Enteisenung bei Einselbrunnen nach dem Verfahren der Firma Deseniss & Jacobi in Hamburg.* Die von der genannten Firma konstruierte Enteisenungspumpe, die „*Bastardpumpe*", enthält zwei Cylinder, von denen der eine mit Saug- und Druckklappe versehen ist und der zweite als Lüftungs- und Filtervorrichtung dient. Das aus dem Brunnen angesaugte W. wird beim Betriebe der Pumpe (Handbetrieb) mit Luft in Berührung gebracht und durch ein Filter aus Sand oder Kies gedrückt. Die Druckleitungen können mittels Vierwegehahnes so miteinander verbunden werden, daſs einmal enteisentes W. ausfließt und zweitens, daſs das Filter gespült werden kann.

Die Untersuchungsergebnisse bezüglich der im Reinwasser enthaltenen Eisenmengen zeigten bei Verss. an einem W. mit schwierig ausscheidbaren Eisenverbb., daſs die Enteisenung eine so vollständige war, daſs das erzielte W. den Anforderungen an ein gutes Trink- und Wirtschaftswasser genügte. An Frische u. Wohlgeschmack verlor das W. nichts. (Mittlg. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwässerbeseit. **1906**. Heft 6. 52—59. Berlin.) Proskauer.

Karl Schreiber, *Zur Beurteilung des Ozonverfahrens für die Sterilisation des Trinkwassers.* Vf. hat die Paderborner Anlage zur Sterilisierung des dort benutzten Trinkwassers mittels O_3 geprüft und wandte — entsprechend den dort vorliegenden Verhältnissen — dafür als Maſsstab das Keimzählungsverf. an. Derselbe kommt zu denselben Resultaten, wie seinerzeit Ohlmüller u. Prall (Arbb. Kais. Ges.-A. **18**. 417; C. **1902**. I. 1123) und Proskauer u. Schüder (Z. f. Hyg. **41**. 243; **42**. 293; C. **1903**. I. 52. 425). Auch darin stimmt er mit allen Beobachtern überein, daſs der Sterilisationseffekt in hohem Grade von der Menge der oxydablen Stoffe im Rohwasser abhängt, und daſs der positive Ausfall der O_3-Rk. im Reinwasser beweist, das O_3 müsse auf die Bakterien seine Wirkung ausgeübt haben.

Die Ozonanlage in Paderborn hat während ihres 3-jährigen Bestehens in technischer Beziehung zufriedenstellend funktioniert.

Vf. erläutert ferner die bekannten Faktoren, von welchen die Größe des Sterilisationseffektes einer O_3-Anlage nach dem System Siemens & Halske abhängt, u. einige technische Einrichtungen, die nach seiner Ansicht die Betriebssicherheit erhöhen. (Mittlg. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. **1906**. Heft 6. 60—74. Berlin.) Proskauer.

Carl Günther und **Reichle**, *Gutachten der königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung über die Abwässerbeseitigung von Neustrelitz, erstattet im Auftrage des Groſsherzoglichen Medisinalkollegiums, vom 5. April 1904.* Nach Darlegung der örtlichen und hydrologischen Verhältnisse kommen Vff. zu dem Endergebnis, daſs die Einleitung der Abwässer in den Zierker See an einer bestimmten Stelle, nach vorhergegangener mechanischer Reinigung durch Absiebung und Klärung in Klärbecken, zunächst ausreichend erscheint. Bedingung hierfür ist, daſs die Abwässer in möglichst frischem Zustande zur Klärung, bezw. Einleitung in den See gelangen. Das Einleitungsrohr wird zweckmäſsig bis etwa 75 m in den See hineinverlegt. Für eine regelmäſsige Entfernung des in dem See abgelagerten Schlammes in der Umgebung des Rohres ist Sorge zu tragen. Es werden für die Fernhaltung von Infektionskeimen allgemein gehaltene Maſsnahmen u. die ständige Überwachung der Kläranlage empfohlen. (Mittlg. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwässerbeseit. **1906**. Heft 6. 1—33. Berlin.) Proskauer.

K. Schreiber u. **Imhoff**, *Gutachten der Königlichen Prüfungsanstalt für Wasser-*

versorgung und Abwässerbeseitigung, betreffend die Abwässerbeseitigung von Rastenburg, erstattet im Auftrage des Magistrats der Stadt vom 20. April 1903. Das Gutachten behandelt die für Rastenburg in Frage kommenden Einrichtungen für Kanalisation, Abwasserklärung und Schlammbeseitigung. (Mittlg. d. Kgl. Prüfungsanst. f. Wasservers. u. Abwässerbeseit. **1906**. Heft 6. 35—51. Berlin.) PROSKAUER.

Ferdinand R. von Arlt jun., *Fortschritte der technologischen Forschung auf dem Gebiete der Zementfabrikation.* Ein am 2/12. 1905 in der Plenarversammlung österr. Chemiker gehaltener Vortrag über den in der Überschrift genannten Gegenstand. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 16—19. 15/1.) ROTH-Breslau.

H. Wedding, *Die Brikettierung der Eisenerze und die Prüfung der Erzziegel.* Vf. bespricht die verschiedenen Verss. zur „Ziegelung" (Brikettierung) feinkörniger Erze. Nicht jedes Verf. ist für jedes Erz brauchbar, vielmehr bedarf jedes Erz erst besonderer Unterss. auf seine Ziegelungsfähigkeit. Unter allen Verff. eignen sich nur diejenigen zur Ziegelung, die entweder ohne Bindemittel ausgeführt werden können und sich auf Sinterung der Erze stützen oder als Zuschläge eigentliche Eisenerze (tonige Erze oder Braunsteinerze) nehmen. Von Kalkzuschlägen irgend einer Form wird man zweckmäfsig Abstand nehmen oder aber etwaige kalkhaltige Substanzen vorher in ein durch H_2O-Dampf unzerstörbares Prod., d. h. ein Kalksilikat, überführen. In allen Fällen mufs ein Erz oder eine Mischung einen ausreichenden Zwischenraum zwischen Sintern und F. besitzen. Bei *Magneteisenerzen* beträgt dieser 200—250°, bei *Purpurerzen* nur etwa 150°, bei den meisten Gichtstaubarten nur 100°. Von organischen Bestandteilen wird man überhaupt Abstand nehmen, weil, wenn man innig C mit Erzen vermischt, dadurch stets eine wärmeverbrauchende, direkte Reduktion der Eisenoxyde herbeigeführt wird, während man sonst mit dem günstigen Umstande in Hochöfen rechnet, dafs die Eisenoxyde durch Kohlenstoff reduziert werden, ohne dafs damit ein Wärmeverlust verbunden ist.

Von einem brauchbaren Eisenerzziegel mufs man verlangen, dafs er sich gut an der Luft lagern läfst, ohne durch Nässe, Hitze und Frost zu leiden, dafs er genügend dicht, aber wieder nicht so dicht ist, dafs bei der Verhüttung die reduzierenden Gase nicht eindringen können. Ferner müssen die Eisenerzziegel nahe der Gicht einem Einfluſs von etwa 150° w. W. widerstehen, schliefslich müssen die Ziegel so lange zusammenhalten, bis die Reduktion nahezu vollendet ist, und eine Schmelzung eintreten kann, d. h. bis zu einer Erhitzung von mindestens 800—1000°, und zwar unter Einw. von CO und CO_2. — Vf. skizziert einen App., der zu einer derartigen Prüfung der Ziegel geeignet wäre, indem in einen Cylinder, dessen Kolben durch Wasserdruck bewegt werden soll, und der einen gekühlten Mantel erhält, zuerst 150° w. Dampf eingeleitet wird, während die Pressung gesteigert wird, dann CO u. CO_2. Vf. tritt im Interesse der Eisenindustrie Deutschlands für die Gründung einer Erzziegelprüfungsanstalt ein. In der an den Vortrag anknüpfenden Diskussion werden von WEISKOPF und MATHESIUS noch einzelne Brikettierungsverff. näher besprochen. (Stahl u. Eisen **26**. 2—8. 1/1. u. 76—82. 15/1. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutsch. Eisenhüttenleute 3/12. 1905. Düsseldorf.) ROTH-Breslau.

A. Ledebur, *Einiges über das Zementieren.* Veranlafst durch die Arbeit von GUILLET (Stahl u. Eisen **24**. 1058; C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1600; C. **1904**. II. 571) berichtet Vf. über Verss. in der Praxis, die aufs neue den Beweis lieferten, dafs, entgegen GUILLET, für die Zementierung des Eisens flüchtige C-Verbb. keineswegs erforderlich sind. Vielmehr kann feste Kohle unmittelbar in das Eisen einwandern u. verteilt sich bei fortgesetztem Glühen innerhalb des Eisens, bis dieses

annähernd gleichmäfsig davon durchdrungen und sein von der herrschenden Temperatur abhängiger Sättigungsgrad für C erreicht ist. Die von MANNESMANN (Verhdlg. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefleifses **1879**. 47) gezogene Folgerung, dafs beim Zementstahlprozefs die Hauptwrkg. der unmittelbaren Berührung mit dem festen C zuzuschreiben ist, findet daher durch die Verss. eine neue Bestätigung. Natürlich vermögen C-reiche KW-stoffe und Cyanide noch rascher als feste Kohle das Eisen zu zementieren, weil ihre Berührung mit dem Eisen inniger ist, wie schon seit langem auch ohne die an sich nicht beweisenden Verss. GUILLETs bekannt ist. Die schon wiederholt beobachtete Tatsache, dafs die Holzkohle beim Zementieren an zementierender Kraft einbüfst, ist nach Vf. so zu erklären, dafs einmal bei jeder Benutzung der Holzkohle zum Zementieren ihr Verbrennungsrückstand wächst, u. dafs ferner aus den basischen Bestandteilen der Holzkohlenasche und dem eingemengten Sande, er mag nun aus Quarzsand oder aus Schamottemehl, aus der Decke der Kiste stammend, bestehen, sich ein in der Temperatur der Kiste sinternder Schmelz bildet. Dieser bedeckt als sehr feiner Überzug die Holzkohlenstückchen, schmälert die Innigkeit ihrer Berührung mit dem Eisen und erschwert dadurch den Übergang der Kohle an dasselbe. (Stahl u. Eisen **26**. 72—75. 15/1.)

ROTH-Breslau.

Gustav Kroupa, *Der Deweyprozefs der Zinkgewinnung*. Das Wesen des Deweyprozesses beruht in der Überführung des ZnS der Erze durch Röstung in $ZnSO_4$, das mit H_2SO_4-haltigem W. extrahiert u. auf Zinkweifs oder reines Zn weiter verarbeitet wird. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **53**. 669—71. 23/12. 1905.) BLOCH.

E. Fleurent, *Über das Weifsmachen der Roggenmehle*. Nur die auf der Wrkg. des NO_2 beruhenden Verff. haben technischen Wert. Reiner ozonisierter O wirkt auf die Farbe der Mehle nicht ein, und wenn ozonisierte Luft die Mehle bleicht, so ist dieselbe aufser mit Ozon auch mit Stickstoff-Sauerstoffverbb. beladen. Die mit Ozon behandelten Mehle nehmen übrigens einen abstofsenden Geruch an. Die zum Weifsmachen nötige Menge NO_2 schwankt je nach der Natur der Mehle zwischen 15 und 40 ccm (0° und 760 mm) pro kg Mehl. Die auf diese Weise gebleichten Mehle erleiden keine wesentliche Veränderung in ihrer chemischen Zus. und ihrem Backwert. Das NO_2 wirkt auf das gelbe Öl des Mehles, indessen besteht diese Wrkg. nicht in einer Zerstörung der Farbe durch Oxydation, sondern in einer Verringerung der Jodzahl; das NO_2 wird also vom Fett addiert. Das Weifswerden der Mehle durch Altern ist auf eine B. fester, weifser Fettsäuren durch Oxydation zurückzuführen. Bei der Einw. von Ozon ist dagegen eine Erhöhung der Jodzahl und eine B. von flüchtigen Fettsäuren zu beobachten, während die Gesamtacidität konstant bleibt.

Ein mit NO_2 behandeltes Mehl läfst sich sehr leicht durch die Färbung der aus dem Fett des Mehles gewonnenen Seife erkennen. Man entfettet 50 g Mehl durch Bzn., verdunstet das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur, löst das Öl in 3 ccm Amylalkohol und setzt 1 ccm 1%ig. alkoh. Kalilauge hinzu. Bei einem n. Mehl ist keine Änderung der gelben Farbe der Fettlsg. zu bemerken, während bei einem weifsgemachten Mehl die Farbe in ein um so tieferes Orangerot übergeht, je mehr NO_2 vom Mehl fixiert worden ist. Ein Zusatz von 5% gebleichten Mehles ist auf diese Weise noch erkennbar.

Je reiner das Mehl ist, um so stärker nimmt die Jodzahl des Fettes durch die NO_2-Behandlung ab, um so mehr NO_2 wird angelagert, und um so intensiver wird das Mehl gebleicht. Das Fett der Mehle wird um so langsamer sauer, je mehr NO_2 fixiert worden ist. Lediglich in diesem Sinne kann von einer Sterilisierung und einer Zunahme der Haltbarkeit des Mehles durch das Weifsmachen gesprochen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 180—82. [15/1.*].) DÜSTERBEHN.

W. Henneberg, *Bakteriologische Untersuchungen in der Schnellessigfabrik, sowie Anreicherungs- und Säuerungsversuche mit Schnellessigbakterien.* Über die in der Schnellessigfabrik vorkommenden Bakterien, sowie über die Bedingungen, unter denen in der Praxis die Essigbildung am besten vor sich geht, besitzt man zurzeit nur empirisches Wissen. Zum Gegenstand wissenschaftlicher Unterss. sind die bakteriologischen Verhältnisse in den Essigbildnern bisher noch nicht gemacht worden. Vf. hat es unternommen, auf diesem Gebiet mit den Hilfsmitteln der modernen Bakteriologie vorzugehen.

Zunächst teilt Vf. einige gelegentlich ausgeführte biologische Analysen von Gärungsessigen und von Holzspänen aus den Essigbildnern mit. Um die im Essigbildner vorkommenden Bakterien näher kennen zu lernen, mußten dann vor allem Anreicherungsversuche mit diesen Arten angestellt werden. Als Ausgangsmaterial dienten die unmittelbar den Bildnern entnommenen Ablaufessigproben, ferner Buchenholzspäne aus arbeitenden Bildnern. Eine ganze Reihe von Verss. diente dazu, die geeignetste Nährfl. zur Anreicherung der Bakterien u. den Einfluß der Temperatur bei der Anreicherung festzustellen. Ebenso mußte der Grad der Ansäuerung ermittelt werden, um die übrigen stets im Bildner vorkommenden Lebewesen auszuschließen. Schließlich gedachte Vf. die Frage zu beantworten, ob die durch Anreicherung gewonnenen Schnellessigbakterien auch unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen im Laboratorium große Mengen Essigsäure zu erzeugen vermögen. — In den mitgeteilten Unterss. handelt es sich also nicht um Reinkulturen, sondern um Bakterienzuchten, die durch Anreicherung gewonnen worden waren.

Aus den biologischen Analysen von Essigen geht hervor, daß für einen Essig aus gut arbeitenden Bildnern die Abwesenheit nennenswerter Mengen von Bakterien das charakteristische Merkmal bildet, während bei einem aus einem kranken Bildner stammenden Essig das Gegenteil die Regel ist. An Buchenholzspänen dagegen konnte bei mikroskopischer Prüfung eine außerordentlich große Anzahl von Essigbakterien festgestellt werden. Die Art ihrer Lagerung in der Holzfaser und ihr ziemlich festes Zusammenhalten verhindern im Bildner das Wegspülen durch den herabfließenden Essig. Vf. führt darauf bezüglich einige Versuche an. — Petrischalen wurden nach der Probenahme des Essigs oder der Späne mit ungehopftem Würzeagar angesetzt. Aus der aus einem gesunden Bildner entnommenen Essigprobe entwickelten sich neben Kahmhefe und Fruchtätherhefen einige Bakterienkolonien; die durch Abschaben der Späne gewonnenen Proben geben Heubacillen, Kugelbakterien und Schleimessigbakterien in großer Menge. Etwas anders sahen Petrischalen mit Proben aus einem kranken Bildner aus; es fanden sich Infusorien, Dematium, Kahmhefen, B. xylinum etc. Es enthalten also auch die n. arbeitenden Bildner die verschiedensten, mit der Essigbildung in keinem Zusammenhang stehenden Organismen, so daß man zur Zeit aus der bakteriologischen Analyse des Essigs mit geringer Sicherheit auf die Beschaffenheit des Bildners schließen kann, wenn auch aus den Petrischalenkulturen hervorgeht, daß die kranken Bildner einen größeren Gehalt an fremden Bakterienarten aufweisen.

Auf die Anreicherungsversuche mit Essig u. Späne als Ausgangsmaterial sei an dieser Stelle nur hingewiesen, da sie sich im Auszug nicht wiedergeben lassen. Natürlich kommt man mit Spänen schneller und sicherer zum Ziel als mit Essig. Geeignete Nährlsgg. waren: verd. Bierwürze, Bier, Kornmaische, Essigmaische etc. Die Verss. zeigen, daß in sämtlichen untersuchten Bildnern jedenfalls Bacterium xylinum vorhanden. Seine Unschädlichkeit folgt daraus, daß sämtliche Bildner, in denen es vorzufinden war, gut arbeiteten ist. Über die günstigsten Konzentrationsbedingungen, unter denen die Nährfl. zur Anreicherung der Bakterien

anzuwenden sind, sowie über den Einfluſs der Temperatur wurden eingehende Verss. angestellt. — Endlich sollte durch Laboratoriumsversuche festgestellt werden, ob Schnellessigbakterien auſserhalb der Bildner ein ebenso starkes Säuerungsververmögen ausüben können. Es hat sich gezeigt, das dies wohl der Fall sein kann. So werden z. B. unter gewissen Bedingungen 10—11% Essigsäure erzielt. Die Verss. wurden in groſser Mannigfaltigkeit ausgeführt. Bezüglich ihrer Details sei aufs Original verwiesen. (Deutsche Essigindustrie **9**. 393—95, 403—5. 410—12. [8/12. 15/12. 22/12. 1905.] Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.) HÖNIGSBERGER.

H. R. Procter u. W. E. Holmes, *Die Oxydation von Ölen.* Die Verss., von denen Vff. berichten, sind einerseits gemacht worden, um die chemischen Änderungen zu beleuchten, die erfolgen, wenn man durch erhitzte Öle Luft bläst, andererseits in der Hoffnung, in dem Verlauf der Änderungskurve zugleich ein Mittel zur Charakterisierung der Öle zu finden. Die Verhältnisse sind nun sehr schwierig und lassen sich nur durch viele Verss. klarstellen. Vff. haben 20 verschiedene Öle in der angedeuteten Richtung untersucht und in Zeiträumen von meist 3 : 3 Stunden, während bei Wasserbadtemperatur Luft durch die Öle gesaugt wurde, D., n_D, Refraktionskonstante, Dispersion und Jodverb. bestimmt. Die ausführlichen Tabellen darüber müssen im Original nachgelesen werden. (J. Soc. Chem. Ind. **24**. 1287—91. 30/12. [6/11.*] 1905. Leeds, Yorkshire.) LEIMBACH.

Rudolf Woy, *Über elektrische Kaffeeröstung.* Vf. berichtet über die Ergebnisse vergleichender Röstverss. mit einem Guatemala- und einem Mexikokaffee, die nebeneinander in einem Groſsbetriebe angestellt worden sind. Bei dem einen Röstapp. alten Systems wurde der Kaffee in einer rotierenden Trommel aus gelochtem Eisenblech geröstet, durch deren Löcher die Heizgase der Kokafeuerung direkt hindurchströmen und die Erhitzung der Luft bewirken. Bei dem zweiten, neuen Röstapp. wird die Erhitzung dadurch erzielt, daſs in die Trommel eingebaute Widerstände durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht werden. Es werden die Analysen der Rohkaffees und der gerösteten Proben mitgeteilt, aus denen wesentliche Unterschiede der Röstverff. nicht erkennbar werden. (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 476—79. 30/12. [17/11.] 1905. Breslau.) WOY.

L. E. Andés, *Dichlorbenzol und Monochlorbenzol, zwei neue Lösungsmittel für die Lackfabrikation.* Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. bringt neuerdings 2 Lösungsmittel in den Handel, von denen besonders das *Monochlorbenzol*, Kp. 132°, für die Herst. von *Mattlacken* zu empfehlen ist. An sich unl. Harze werden bei Zusatz geringer Mengen Spiritus in Monochlorbenzol völlig l. Die in Spiritus l. Harze lösen sich auch in *Dichlorbenzol*, einem Gemisch zweier isomerer Körper, Kp. 173°, aber die zwar klaren Lagg. haben die unangenehme Eigenschaft, sich zu zers. Da Mono- und Dichlorbenzol sich in allen Verhältnissen mit Terpentinöl, Kienöl, sowie trocknenden Ölen mischen, so können sie auch in der Lackfabrikation an Stelle von Terpentinöl oder mit diesem zusammen verwandt werden. Sie haben vor diesem noch den Vorzug der leichteren Verdunstungsgeschwindigkeit. (Seifensiederzeitung **33**. 42. 17/1.) ROTH-Breslau.

Camill Hoffmeister, *Über das Vorkommen eines gasförmigen Calciumwasserstoffs im technischen Acetylen.* Vf. hatte wiederholt beobachtet, daſs verbrennendes Acetylengas an kalten Gegenständen einen weiſsen Beschlag absetzte, der sich als CaO erwies. Eine mechanische Beimischung von CaO konnte die Ursache davon nicht sein, weil auch nicht alle Carbidsorten sich in dieser Beziehung gleich verhielten. Als nun dem Vf. Acetylengas in die Hände gelangte, welches sehr stark die ge-

schilderte Eigenschaft aufwies, unterzog er es einer Unters., indem er es durch eine hohe Schicht Baumwolle hindurchtrieb, dann durch Aceton, zuletzt durch ammoniakal. Kupferlsg. absorbierte. Der zurückbleibende Gasrest war farblos, von unangenehmem Geruch, in W. swl., brennbar mit intensiver Ca-Flamme und Entw. weifsen Rauches. Bei der Verbrennung konnte nur B. von W. u. CaO beobachtet werden und aufserdem eine geringe Menge Stickstoff, von dem es vorläufig nicht zu befreien war. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 137—39. 2/1. 1906. [7/10. 1905.] Trautenau. Analyt.-chem. Lab. d. Versuchsstat.) MEUSSER.

J. H. Vogel, *Über Carbid und Acetylen in der Technik und im Laboratorium.* Vf. bespricht zunächst die Geschichte der Carbidfabrikation u. Acetylenbeleuchtung und die bei deren Einführung zu überwindenden Schwierigkeiten. 1 kg Carbid liefert praktisch 290 l Acetylen bei einem Gesamtgehalt von 300 l. Als Verunreinigungen haften dem Acetylen NH_3, H_2S, PH_3, gelegentlich auch SiH_4 an. Manche Carbide liefern ein Acetylen, das, auch gut gereinigt, beim Verbrennen einen bläulichen, unangenehmen Nebel von noch nicht aufgeklärter Natur erzeugt. Die Verwendung des Carbids zur Herst. von Calciumcyanamid, dessen düngende Wirksamkeit besprochen wird, ist noch im Anfangsstadium. — Acetylenglühlicht eignet sich gut zur Laboratoriumsbeleuchtung, offenes Acetylenlicht wegen seiner weifsen Farbe zur Beleuchtung bei mafsanalytischen, kolorimetrischen u. mikroskopischen Arbeiten. Als Heizgas liefert Acetylen bei Anwendung geeigneter Brenner eine heifsere (ca. 2000°) und gröfsere Flamme als Steinkohlengas. Bei Anwendung zum Glühen von Pt-Tiegeln mufs es besonders gründlich gereinigt sein, da die sonst entstehende Phosphorsäure das Pt angreift. Messing-, Cu- und Fe-Drahtnetze sind zum Kochen ungeeignet, dagegen sind mit Asbest oder Kaolin und Wasserglas imprägnierte Eisennetze verwendbar. Acetylen dient ferner zur Abscheidung von Pd und Cu; seine Tetrahalogenadditionsprodd. eignen sich zur Trennung von Mineralien von verschiedenem spezifischen Gewicht. (Z. f. angew. Ch. **19**. 49—57. 12/1. 1906. [6/12. 1905.] Berlin.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 166181 vom 16/7. 1904. [11/12. 1905].

Carl Mettler, München, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther durch Reduktion aromatischer Ester.* Es gelingt, aromatische Ester an der Carboxylgruppe zu reduzieren und sauerstoffärmere Verbb. zu gewinnen, wenn man unter ähnlichen Bedingungen arbeitet, wie sie wiederholt bei der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen eingehalten worden sind. Es ist also erforderlich, als Kathodenmaterial ein Metall zu wählen, das besonders hohe kathodische Überspannung aufweist; als solches hat sich besonders Blei bewährt. Es ist vorteilhaft, für die Ester ein Lösungsmittel zu verwenden, das zugleich befähigt ist, den Strom zu leiten. Als solches kommt in Betracht konz. Schwefelsäure, die mit W., A. oder Eg. verd. werden kann; an deren Stelle kann eine wss. alkoh. Salzsäurelsg. Verwendung finden, schliefslich kann eine derartige Reduktion auch in alkal. oder neutraler Lsg. durchgeführt werden, wobei eine wss. Lsg., welche den Elektrolyten enthält, mit der zur Lsg. des Esters nötigen Menge A. versetzt wird. Arbeitet man in saurer Lsg. und reduziert beispielsweise den *Benzoesäureäthylester*,

so ist nach genügender Stromzufuhr aller Ester verschwunden, und man erhält an dessen Stelle in annähernd quantitativer Ausbeute als Reaktionsprod. *Benzylalkohol* und *Benzyläthyläther*, Kp. 185°, gemäfs den Gleichungen:

$$C_6H_5 \cdot CO(OC_2H_5) + 4H = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (OH) + C_2H_5OH,$$
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot (OC_2H_5) + 4H = C_6H_5CH_2(OC_2H_5) + H_2O.$$

Aus *Benzoesäuremethylester* erhält man neben *Benzylalkohol* den *Benzylmethyläther*, Kp. 168°; aus *Benzoesäurebenzylester* Benzylalkohol u. *Benzyläther*, Kp. 296°; aus *Benzoesäurephenylester* entsteht Benzylalkohol und *Benzylphenyläther*, F. 39°. Der *o-Chlorbenzoesäureäthylester* liefert bei der elektrolytischen Reduktion den *o-Chlorbenzylalkohol*, F. 72°, u. *o-Chorbenzyläthyläther*, Kp. 212°; aus *o-Brombenzoesäureäthylester* gewinnt man *m-Brombenzylalkohol*, Kp. 250°, u. *m-Brombenzyläthyläther*, Kp. 237°. Aus *m-Chlorbenzoesäureäthylester* entsteht *m-Chlorbenzyläthyläther* und aus *Anissäuremethylester* der *Anisalkoholmethyläther*, Kp. 225°, von der Formel $C_6H_4(OCH_3)^1(CH_2 \cdot OCH_3)^4$. Das Mengenverhältnis von A. und Ä. hängt von verschiedenen Umständen ab; so liefert Benzoesäuremethylester unter den in der Patentschrift genauer angegebenen Bedingungen 2 Tle. A. neben 1 Tl. Ä., während aus Benzoesäureäthylester unter analogen Verhältnissen vorwiegend Ä. entsteht (1 Tl. A., 2 Tle. Ä.). Bei der Reduktion des Benzoesäurephenylesters wird als Hauptprod. Ä. erhalten, A. entsteht nur in minimalen Mengen. Ebenso tritt die Ätherbildung bei den halogensubstituierten Verbb. in den Vordergrund, so wird z. B. der m-Chlorbenzoesäureäthylester ausschliefslich zu m-Chlorbenzyläthyläther reduziert. In alkal. Lsg. entstehen Alkohole.

Kl. 12e. Nr. 166358 vom 11/3. 1904. [22/12. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 162822 vom 30/10. 1903; C. **1905**. II. 1060.)

Franz Fritzsche & Co., Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Protokatechualdehyd aus Heliotropin*. Es wurde gefunden, dafs bei dem Verf. des Pat. 162822 Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, die Überführung des *Heliotropin* in *Protokatechualdehyd* begünstigen, indem sie gestatten, die schon bei dem Verf. des Hauptpatents nahezu quantitative Aufspaltung in einer Operation weiterzutreiben, ohne dafs sich störende Nebenprodd. bilden. Besonders günstig wirken wss. Lsgg. von Bisulfiten als Lösungsmittel für Heliotropin, die Spaltung wird alsdann beim Erhitzen im Autoklaven ohne weiteren Zusatz von Säuren bewirkt.

Kl. 12e. Nr. 166359 vom 23/4. 1904. [9/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 158220 vom 10/12. 1903; früheres Zus.-Pat. Nr. 165281; vgl. C. **1905**. II. 1753.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden der Formel* $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CBr \cdot CO \cdot NH_2$, *bezw.* $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CBr \cdot C\!<\!\begin{matrix} NH \\ OH \end{matrix}$. Die Produkte der Patente 158220 und 165281 können auch durch Bromierung der fertigen Dialkylessigsäureamide erhalten werden. Die Patenschrift enthält Beispiele für die Bromierung von *Diäthylacetamid* u. von *Äthylpropylacetamid;* letzteres ist ein dickes, schwach gelbliches Öl, das nur schwierig kristallisiert.

Kl. 12e. Nr. 166360 vom 11/8. 1904. [22/12. 1905].

Josef Farkas, Szomolány (Ung.), *Verfahren zur Darstellung von reinem, hochprozentigem Holzgeist in ununterbrochenem Betriebe*. Das Verf. zur Darst. von reinem, hochprozentigem *Holzgeist* in ununterbrochenem Betriebe durch unmittelbare Rektifikation der bei der Dest. des rohen Holzessigs gewonnenen und durch Kalkmilch hindurchgeleiteten Holzgeistdämpfe besteht darin, dafs vor der Rektifikation

die Dämpfe, ohne gekühlt zu werden, noch mit warmen, starken Alkalilaugen (am besten von 15—20° Bé.) u. mit Fettsäuren gewaschen werden. Zweckmäfsig werden vier Waschapparate verwendet, von denen der erste und zweite vorteilhaft Natronlauge von 20° Bé. enthalten, um die teerigen u. schweren Öle zurückzuhalten. Im dritten Waschapp. befindet sich die Stearinsäure od. dgl. in geschm., bezw. fl. Zustande zum Zurückhalten der leichten Öle. Im vierten Waschapp. befindet sich vorteilhaft Natronlauge von 15° Bé. zum Zurückhalten, bezw. Verseifen der aus dem dritten Waschapp. durch die Dämpfe mitgerissenen Stearinsäure. Nach dem letzten Waschen werden die gereinigten, heifsen Holzgeistdämpfe unmittelbar rektifiziert, indem sie in eine geeignete Kolonne geführt werden, welche sofort einen reinen, hochprozentigen *Methylalkohol* von 92—95% liefert, welcher den Anforderungen an Handelsware vollkommen entspricht, indem mit W. in jedem Verhältnis ohne Trübung vermengt werden kann.

Kl. 12e. Nr. 166722 vom 6/12. 1904. [9/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 161523 vom 18/5. 1904; vgl. C. **1905**. II. 419.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kampfer aus Borneol.* Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verf. zur Darst. von *Kampfer* wird nunmehr das Isoborneol durch Borneol ersetzt, indem man das Gemisch von Borneoldämpfen mit Sauerstoff oder Luft, sei es mit oder ohne Benutzung von Kontaktsubstanzen, wie Kupferdrahtnetz, auf etwa 195° erhitzt.

Kl. 12p. Nr. 166154 vom 7/2. 1903. [8/12. 1905].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung eines festen wasserlöslichen, Silberchromat in kolloidaler Form enthaltenden Präparates.* Führt man die auf nassem Wege zur Entstehung von *Silberchromat* führenden Rkk. in Ggw. von Eiweifsstoffen oder deren Abbauprodd. aus, so entstehen Lsgg. Diese reinigt man durch Dialyse oder durch Fällen mit S. u. Wiederauflösen des Nd. durch geringe Mengen Alkali. Die Lsg. reagiert neutral, ist aber auch bei alkal. Rk. beständig. Aus der Lsg. wird das Silberchromat durch einfaches Eindunsten in fester wasserl. Form gewonnen.

Kl. 12p. Nr. 166213 vom 27/8. 1901. [11/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.* Es wurde gefunden, dafs das *Phenylglycin* und analoge Verbb. befriedigende Ausbeuten an *Indigoleukokörper*, bezw. an Indigofarbstoffen geben, wenn man sie bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Erdalkalinitriden, z. B. *Magnesiumnitrid*, aussetzt. Da die Erdalkalinitride schwer schmelzbar oder nahezu unschmelzbar sind, so empfiehlt es sich, den Schmelzen passende Substanzen beizufügen, welche zugleich als Flufs- und Verdünnungsmittel wirken. Als derartige Substanzen wurden erkannt die Ätzalkalien und die Alkalicyanide, ganz besonders das molekulare Gemenge von Ätzkali und Ätznatron, welches sich durch seinen niederen F. auszeichnet. Als Ausgangsmaterialien sind in der Patentschrift genannt: das Phenylglycin u. seine Homologen, sowie die Salze, Ester, Amide und Anhydride dieser Körper, ferner Phenylglycinphenylglycin und α-Phenylhydantoin.

Kl. 12p. Nr. 166214 vom 27/8. 1901. [11/12. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.* Das Verf. zur Darst. von *Indoxyl* u. dessen Homologen ist ganz analog demjenigen des Patents 166213 (vorstehend),

nur werden an Stelle der Erdalkalinitride die Metallcarbide, insbesondere *Calciumcarbid* als Kondensationsmittel verwendet.

Kl. 12p. Nr. 166447 vom 25/1. 1903. [19/12. 1905].

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen.* Die bisherigen Verff., Indoxyl, bezw. Indigo u. dessen Homologen aus aromatischen Glycinen u. deren Derivaten durch Kondensation mit Alkalihydroxyden usw. darzustellen, führen zu mangelhaften Ausbeuten; so ergibt bekanntlich die HEUMANNsche Indigosynthese (Schmelzen von Phenylglycin mit Ätzalkalien) nur 8—10% Indigo auf das Glycin gerechnet. Die Ausbeute läßt sich nun beträchtlich erhöhen, wenn man die Kondensationen bei Ggw. von Ammoniakgas bewerkstelligt. Zur Ausübung des vorliegenden Verf. wird Ammoniakgas über, in oder durch das Gemenge der aromatischen Glycine und der Kondensationsmittel bei Abwesenheit oder Anwesenheit von Erdalkalimetallen, bezw. deren Verbb., oder Metallen der Magnesiumgruppe, bezw. deren Verbb., oder von anderen geeigneten Kondensationsmitteln während des Kondensationsprozesses stetig bei normalem, erhöhtem oder vermindertem Drucke streichen gelassen. Nach einem in der Patentschrift angegebenen ausführlichen Beispiel wird eine Ausbeute von 25—40% der Theorie an Indigo erzielt.

Kl. 12p. Nr. 166266 vom 11/12. 1904. [8/12. 1905].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von CC-Diallyl-2-aryliimino- und 2-arylhydrazinobarbitursäuren.* Es wurde gefunden, daß Dialkylthiobarbitursäuren beim Erhitzen mit aromatischen Aminen Schwefel gegen den Aminrest austauschen und so Dialkylaryliminobarbitursäuren liefern. So entsteht aus *Diäthylthiobarbitursäure* beim Erhitzen mit *Anilin* auf 120—130° *Diäthyl-2-phenyliminobarbitursäure*, weiße Nädelchen (aus h. A.), F. 253°, swl. in A., wl. in Holzgeist, unl. in verd. Natronlauge; beim Kochen mit Mineralsäuren entsteht *Diäthylbarbitursäure.* Die *Dimethyl-2-phenyliminobarbitursäure* (aus Dimethylthiobarbitursäure) kristallisiert aus A. in Nadeln, F. 251°. Mit *Phenylhydrazin* liefert Diäthylthiobarbitursäure die *Diäthyl-2-phenylhydrazinobarbitursäure*, gelbstichige Kriställchen (aus h. A.); F. 215—216° (unter Zers.); l. in verd. Natronlauge mit brauner Farbe, die allmählich durch rotbraun in intensives Violett übergeht. Die Verb. ist in verd. Salzsäure unl., beim Kochen mit Mineralsäuren geht sie in Diäthylbarbitursäure über.

Kl. 12p. Nr. 166267 vom 7/3. 1905. [9/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 161493 vom 3/3. 1904; C. **1905**. II. 185.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidinen.* Es wurde gefunden, daß die im Hauptpat. durch Metalle in saurer Lsg. bewirkte Reduktion der 4-Amino-5-isonitroso-2,6-dioxypyrimidine zu den entsprechenden Diaminoverbb. auch durch elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff erfolgen kann. Diese Arbeitsweise bringt gegenüber derjenigen des Hauptpatentes den Vorteil mit sich, daß die erhaltenen Lsgg. frei von Metallen sind, so daß die Basen daraus durch einfachen Zusatz von Ammoniak gleich im Zustande hoher Reinheit abgeschieden werden können. Stromdichte und Säuregehalt der Lsgg. können bei der Elektrolyse innerhalb weiter Grenzen schwanken. Nach oben wird der Gehalt an S. begrenzt durch die Zersetzlichkeit der zu reduzierenden Verbb., nach unten durch ihre mit dem Säuregehalt abnehmende Löslichkeit. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin* aus *3-Methyl-4-amino-5-isonitroso-2,6-dioxypyrimidin* durch Reduktion der Lsg. in 60%ig. Schwefelsäure mit 3 Amp. pro qdm Bleikathode.

Kl. 12p. Nr. 166310 vom 24/2. 1905. [16/12. 1905].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung eines sich nicht verfärbenden Salzes des Eserins.* Beim Behandeln von *Eserin* mit schwefliger S. entsteht *Eserinsulfit* von der Formel $(C_{15}H_{21}N_3O_2)_2H_2SO_3$. Es ist ein weifses Pulver, ll. in W. und in Weingeist. Im Gegensatz zu den bekannten Eserinsalzlagg. bleibt die wss. Lsg. des Eserinsulfits wochenlang farblos.

Kl. 12p. Nr. 166361 vom 3/10. 1903. [18/12. 1905].

Max Baum, Hanau a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Eisenrhodanid enthaltenden Peptonpräparats.* Zur Herst. eines *Eisenrhodanid* enthaltenden *Peptonpräparats* wird wss. *Albuminlösung* mit Eisenrhodanid versetzt und das Gemisch des entstehenden Nd. mit der Fl. der Einw. von Pepsinsalzsäure unterworfen.

Kl. 12p. Nr. 166362 vom 28/5. 1904. [16/12. 1905].

J. D. Riedel, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Bromalkylaten der Morphinalkyläther.* Die Darst. von Bromalkylaten der Morphinalkyläther kann sowohl von den Morphinalkyläthern, wie auch von den quaternären Morphinsalzen, oder auch unmittelbar vom Morphin aus erfolgen, indem im letzteren Falle beim Arbeiten mit alkal. Lsg. und mit zwei oder mehr Molekülen Bromalkyl gleichzeitig die Hydroxylgruppe, sowie der Stickstoff alkyliert wird. Bei dieser Darstellungsweise läfst sich somit die Gewinnung eines in W. ll. Präparats von der therapeutischen Wrkg. des Codeïns in einer Operation erzielen, während bisher z. B. zur Gewinnung des in W. ll. Codeïnphosphats erst die Darst. der freien Base erforderlich war, um hieraus dann das Salz zu erhalten. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Codeïnbrommethylat* aus Codeïn u. Brommethyl, aus Codeïnsulfatmethylat und Bleibromid und aus Morphinbrommethylat; ferner *Codeïnbromäthylat* aus Codeïnjodäthylat, sowie *Codäthylinbrommethylat* aus Codäthylinmethylammoniumhydroxyd, aus Codäthylinchlormethylat und *Codäthylinbromäthylat* aus Morphin. Das *Codeïnbrommethylat*, $C_{19}H_{24}NO_3Br$, kristallisiert aus h. W. (1 : 0,75) in sechsseitigen Prismen, F. 261°, in k. W. ll., in h. Methylalkohol ll., in h. A. l., in Aceton wl., in Chlf. u. Ä. unl. *Codeïnbromäthylat*, $C_{20}H_{26}NO_3Br$, kristallisiert auf Zusatz von Aceton aus wss. Lsg. mit Kristallaceton in mattglänzenden, feinen Nädelchen, die lufttrocken bei 70° sintern und 74° schm.; im Vakuum bei 100—120° getrocknet, schm. die Verb. bei 244—245°; sie ist in W. u. in A. ll., wl. in Aceton, Chlf. und Ä. *Codäthylinbrommethylat*, $C_{20}H_{26}NO_3Br + H_2O$, schm. wasserfrei bei 267—268°. *Codäthylinbromäthylat* kristallisiert in glanzlosen, weichen Nädelchen, die 3 oder 4 Mol. Kristallwasser enthalten und wasserfrei bei 225° schm.

Kl. 12p. Nr. 166363 vom 8/2. 1905. [16/12. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Diaminodinaphtazinen.* Es hat sich gezeigt, dafs die Dinaphtazine sich in konz. schwefelsaurer Lsg. in Dinitroverbb. überführen lassen, die, reduziert, technisch wertvolle Aminoderivate liefern. Diese sind schon insofern vollständig verschieden von den bisher bekannten Aminoazinen, welche die Aminogruppe in 4-Stellung enthalten, als sie durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck nicht in die entsprechenden Oxyverbb. umgewandelt werden. Durch Diazotieren u. Kombinieren mit den üblichen Azofarbstoffkomponenten geben die neuen Derivate Baumwollazofarbstoffe, welche durch ihre vorzügliche Waschechtheit ausgezeichnet sind. *Dinitronaphtazin* aus asymmetrischem α-β-Dinaphtazin kristallisiert aus h. Nitrobenzol in kleinen, gelben Nadeln, die über 300° schm.; in konz. Schwefelsäure lösen

sie sich mit karmoisinroter Farbe. Das durch Reduktion entstehende *Diaminonaphtasin* bildet ein rotes, über 300° schm. Pulver, das in W. unl. und in allen organischen Lösungsmitteln swl. ist. Die Lsg. in Ä. ist gelb mit grüner Fluorescenz, diejenige in konz. Schwefelsäure rotstichig braun. Besondes charakteristisch ist das schwefelsaure Salz, das aus der h. Lsg. in verd. Schwefelsäure sich in schwach gelb gefärbten Kristallen beinahe vollständig abscheidet. Durch Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine klare Lsg., indem das in W. ll. Tetrasoniumsalz gebildet wird.

Kl. 12p. Nr. 166448 vom 11/2. 1904. [19/12. 1905].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Diiminobarbitursäuren.* Malonitril und seine Homologen lassen sich mit Harnstoff zu Diiminobarbitursäuren kondensieren, wenn man die bekannten Kondensationsmittel: Alkalimetalle, ihre Amide oder Alkoholate, zu Hilfe nimmt:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} + CO\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} NH\cdot C(NH)\cdot C(R)(R_1) \\ CO\cdot NH\text{——}C : NH \end{matrix}$$

(R und R_1 können Wasserstoffatome, gleiche oder verschiedene einwertige Radikale bedeuten). — *5-Diäthyl-2-oxy-4,6-diiminopyrimidin*, aus Diäthylmalonsäurenitril und Harnstoff, kristallisiert in büschelförmigen Aggregaten, schm. unter Entw. basischer Dämpfe bei 272° (277° korr.). In Alkalien ist die Substanz l., nicht in Ammoniak. Aus h. W. läßt sie sich noch umkristallisieren, in k. W., h. A. und Ä. ist sie fast unl. Das Chlorid löst sich schwerer in W. als das Sulfat und Nitrat. Das Chlorplatinat scheidet sich aus konz. Lsg. in verfilzten Nädelchen ab. Beim Erhitzen mit SS. entsteht *Diäthylbarbitursäure.* — *5-Diäthyl-N-methyl-4,6-diimino-2-oxypyrimidin*, aus Diäthylmalonitril und Methylharnstoff, zers. sich allmählich oberhalb 215°, ist l. in verd. Mineralsäuren und Alkalien, wl. in k. W. und in Ä., ll. in h. A.; beim Erhitzen mit SS. entsteht *5-Diäthyl-N-methylbarbitursäure.* — Aus Dipropylmalonitril und Harnstoff gewinnt man *5-Dipropyl-2-oxy-4,6-diiminopyrimidin*, das unter Aufschäumen bei 302° (308° korr.) schm., wl. ist in W., A., Ä., Ammoniak; ll. in SS. Beim Erhitzen mit 30%ig. Schwefelsäure entsteht *Dipropylbarbitursäure*, F. 144—145°.

Kl. 22e. Nr. 166679 vom 7/10. 1904. [29/12. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung neuer blauer beizenziehender Oxazinfarbstoffe.* Wie die aromatischen Amine durch Kondensation mit Gallocyaninfarbstoffen (Gallocyanin, Prune pur, Cölestinblau etc.) technisch verwendbarer Farbstoffe liefern, lassen sich nun auch die 3 *Aminobenzoesäuren* leicht u. glatt mit den *Gallocyaninfarbstoffen* kondensieren und ergeben hierbei neue Kondensationsprodd., die bedeutend blauer sind wie die Ausgangsfarbstoffe. Dieselben eignen sich sehr gut zum Färben und Drucken und liefern auf Chrombeizen sowohl auf vegetabilischer als animalischer Faser echte blaue Lacke, die technisch wertvoll sind. Während die durch Kondensation mit Aminen und Phenolen erhaltenen Farbstoffe vollkommen wasserunlöslich sind und erst durch nachträgliche Sulfurierung in lösliche, für die Färberei brauchbare Farben übergeführt werden, geben die mit Aminocarbonsäuren hergestellten Farbstoffe wasserlösliche Alkalisalze, welche in der Färberei direkt brauchbar sind. Die Kondensation kann durch Erhitzen in einem geeigneten Medium erfolgen. In einigen Fällen empfiehlt sich der Zusatz von Natriumacetat zur Schmelze.

Kl. 22e. Nr. 166087 vom 7/4. 1904. [8/12. 1905].

Richard Haack, Godesberg a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Doppel-*

verbindungen organischer Säuren oder deren sauren Alkalisalzen mit Hämateïn und Metalloxyden. Läßt man organ. einbasische SS., wie *Essigsäure*, *Milchsäure* etc., und zweibasische SS., wie *Oxalsäure*, *Weinsäure* etc., sowie auch die sauren Alkalisalze der letzteren, beispielsweise *saures oxalsaures Kalium* (*Kleesalz*) oder *saures weinsaures Kalium* (*Weinstein*) in Ggw. molekularer Mengen von Metallhydroxyden, wie *Chrom-*, *Eisen-* u. *Aluminiumhydroxyd*, bezw. die Salze der organ. SS. mit diesen Metalloxyden auf *Hämateïn* in äquivalenten Mengen einwirken, so erhält man neutrale und saure Doppelverbb., welche man mit dem Namen *Metallhämateate* belegen kann. So erfolgt die B. des neutralen *essigsauren Eisenhämateats*, des *sauren oxalsauren Chromhämateats* u. des neutralen *weinsauren Kaliumaluminiumhämateats* nach folgenden Gleichungen:

$$CH_3 \cdot COOH + C_{16}H_7O(OH)_5 + Fe_2(HO)_6 = CH_3 \cdot COO \cdot Fe_2 \cdot C_{16}H_7O_6 + 6H_2O,$$
$$COOH \cdot COOH + C_{16}H_7O(OH)_5 + Cr_2(HO)_6 = COOH \cdot COO \cdot Cr_2 \cdot C_{16}H_7O_6 + 6H_2O,$$
$$C_2H_4O_2\text{—}COOH \cdot COOK + C_{16}H_7O(OH)_5 + Al_2(HO)_6 =$$
$$C_2H_4O_2 \cdot COOK \cdot COO \cdot Al_2 \cdot C_{16}H_7O_6 + 6H_2O.$$

Zur Herst. dieser Doppelverbb. wird das aus dem Hämatoxylin des Blauholzes durch Behandeln mit salpetriger S. in alkal. Lsg. u. Aussalzen mittels Salz- oder Essigsäure gewonnene Hämateïn in wenig W. in der Siedehitze gel. u. zu der etwas erkalteten Lsg. das äquivalente Gewicht der organischen S., in welcher vorher das Metallhydroxyd im molekularen Verhältnis gelöst worden ist, tropfenweise u. unter stetem Rühren zugesetzt; die Rk. verläuft glatt bei etwa 60—70°. Nach gelindem Eindampfen u. Erkaltenlassen erstarren diese Doppelverbb. zu zähen MM., welche, getrocknet und zerkleinert, kristallinische Pulver bilden.

Diese neuen Verbb. sind in angesäuertem W. l., direkt färbende Farbstoffe u. sollen als solche Verwendung finden. Von den bekannten Blauholzmetalllacken sind die Hämateate bezüglich ihrer Löslichkeit in W. u. auch in ihren Färbungen verschieden. Während beispielsweise Blauholz oder Hämateïn mit Eisen bekanntlich einen blauschwarzen Lack auf der Seidenfaser bildet, gibt das essigsaure Eisenhämateat unter ganz denselben Versuchsbedingungen ein schönes, reines Silbergrau; je konzentrierter das Farbbad genommen wird, um so mehr gehen die Ausfärbungen von Silbergrau in Grau, Grauschwarz u. endlich in Tiefschwarz über, wogegen der Blauholzeisenlack bei in gleichem Maße stärker werdender Konzentration den sich gleich bleibenden, nur immer tiefer werdenden, bekannten blauschwarzen Ton gibt. Auch der bekannte sogen. Indigoersatz, der einen wasserlöslichen Blauholzlack, bezw. ein Reagensiengemisch bildet, das erst bei der Verwendung den eigentlichen Lack liefert, ergibt die bekannte Blaufärbung, während unter analogen Versuchsbedingungen mit Chromhämateat eine intensive Schwarzfärbung erzielt wird.

Kl. 22 r. Nr. 165823 vom 20/8. 1904. [30/11. 1905].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung roter Farblacke.* Rote Farblacke von guter, die des Ponceaux weit übertreffender Lichtechtheit, Reinheit der Nuance und trotz der darin enthaltenen drei Sulfogruppen, guter Fällbarkeit werden erhalten, wenn man den aus der Diazoverb. der *Dichloranilinsulfosäure* (gebildet durch Nitrierung des monosulfurierten o-Dichlorbenzols u. nachherige Reduktion oder durch Sulfurierung des 3,4-Dichloranilins) durch Kuppelung mit *β-Naphtoldisulfosäure-R-(2,3,6)* darstellbaren Monoazofarbstoff nach den üblichen Methoden auf Farblacke verarbeitet. Die Farblacke eignen sich für den Tapetendruck, Buntpapier, Steindruck und für Anstrichfarben.

Kl. 22f. Nr. 167129 vom 3/4. 1904. [30/12. 1905].

Otto Wichardt, Meine, Hannover, *Verfahren zur Darstellung grüner bis blauer molybdänhaltiger Farbstoffe.* Grüne und blaue Farbkörper, welche sich sowohl zum Färben von Stoffen aus Leinwand, Baumwolle, Wolle und Seide als auch wegen ihrer grofsen Deckkraft u. Widerstandsfähigkeit gegen äufsere Einflüsse zur Darst. von Anstrichfarben eignen, werden erhalten, wenn man *molybdänsaures Ammonium* auf *Schlempe*, *Melasse* oder *Rübensäfte* unter Erwärmen zur Einw. bringt, alsdann S. zusetzt u. die Ausfällung der Farbkörper, event. durch Zusatz von A. vervollständigt. Bei schwachem Ansäuern werden hellere Farbkörper gefällt; bei starkem Ansäuern tiefblaue. Die Mengenverhältnisse der Säfte zur Molybdänsalzlsg. sind ohne Einfluſs auf die zu fällenden Farbkörper. Ein Überschuſs an Melasse oder dergleichen soll jedoch stets vorhanden sein, weil sonst nicht alles Molybdänsalz gebunden wird. Zweckmäſsig werden auf 10 Teile Melasse und auf 20 Teile Schlempe oder Rübensaft 1 Teil molybdänsaures Ammonium verwendet. Mit Schwefelsäure bis zur eben sauren Rk. versetzt, werden hellgrüne Farbkörper gefällt, bei weiterem Zusatz blaugrüne bis hellblaue und bei einem Zusatz von 1 Teil Schwefelsäure auf 20 Teile der Mischung tiefblaue.

Kl. 22g. Nr. 166563 vom 1/12. 1904. [27/11. 1905].

Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei, Delmenhorst bei Bremen, *Verfahren zur Herstellung einer Anstrichmasse.* Eine klare, homogene, fl. und fl. bleibende Anstrichmasse wird erhalten, wenn man einerseits *Kolophonium* mit der maximalen Menge eines geeigneten Metalloxyds, besonders *Zinkoxyd*, unter eventuellem teilweisem Ersatz des Zinkoxyds durch *Magnesia* verseift, andererseits ein *Neutralwollfett* mit Gehalt an geringen Mengen von Magnesiaseife der *Wollfettfettsäuren* herstellt und das Gemisch der so gewonnenen Körper in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. schwerem Steinkohlenteeröl, auflöst.

Kl. 22g. Nr. 166724 vom 25/5. 1905. [30/12. 1905].

(Für die diesem Pat. zu Grunde liegende Anmeldung ist die Priorität der Anm. in den Ver. Staaten von Amerika vom 31. Mai 1904 anerkannt.)

Durham Guyon Company, Chicago, *Vorrichtung zum Reinigen von Glas, poliertem Metall etc.* Diese Vorrichtung zum Reinigen von Glas, poliertem Metall etc. besteht aus einem Beutel, welcher aus für feinpulverige MM. durchlässigem Stoff hergestellt und mit einem Gemisch aus wasserunl. Putzpulver und einem in W. gleichfalls unl. und dasselbe rasch aufsaugenden Material gefüllt ist, so daſs er durch Eintauchen in W. oder eine andere Fl. zum Gebrauch bereit ist. Als Füllung des Beutels findet Schlämmkreide oder Schlämmkreide mit Schmirgelpulver unter Mischung mit Sägemehl oder gepulvertem Kork Verwendung.

Kl. 23a. Nr. 165576 vom 27/1. 1903. [20/11. 1905].

Charles Storey Wheelwright, Bristol, u. **John Thomas Fiske jr.**, Pascoag (V. St. A.), *Verfahren zur Gewinnung von Fettstoffen aus Eingeweiden und dergl.* Zur Gewinnung von *Fett*, *Öl* u. dergl. aus *Eingeweiden* u. dergl. werden die in einen allseitig geschlossenen, mit einem Dampfmantel umgebenen Behälter eingebrachten, zu entfettenden Rohstoffe mittels einer Transportschnecke in einem diese dicht umschlieſsenden Behälter hochbefördert und hierbei an einer oder mehreren mit Bohrungen versehenen Stellen dieses Behälters einerseits einer Pressung von innen, andererseits einer saugenden Wrkg. von aufsen derart unterworfen, daſs alles in ihnen enthaltende Fett und Öl ausgetrieben wird. Die nunmehr vollkommen trockenen, festen Rückstände werden durch die Transportschnecke in dem

diese umschliefsenden Behälter weiter hochgehoben und aus ihm schliefslich in einen Sammelbehälter entleert.

Kl. 23b. Nr. 166452 vom 24/9. 1904. [30/12. 1905].

Ludwig Landsberg, Nürnberg, *Verfahren zur Verarbeitung von Mineralölen.* Bei der bisher üblichen Verarbeitung von Mineralölen durch Dest. (Fraktionierung) gehen auch teerige Bestandteile, bezw. deren Zersetzungsprodd. mit über, was zu Übelständen führt. Um diese zu vermeiden, zieht man nun das Rohmaterial mit *Aceton* oder seinen Homologen, wie *Methyläthylketon*, welche die teer- und asphaltartigen Bestandteile ungel. lassen, aus und destilliert nach Abtrennung der letzteren das Lösungsmittel ab. Die zurückbleibenden wertvollen Öle können eventuell noch einer fraktionierten Dest. unterworfen werden.

Kl. 23d. Nr. 165503 vom 29/9. 1904. [21/11. 1905].

Julius Levy, Königsberg i. Pr., *Verfahren zur Beseitigung der Transparenz von Paraffin oder seinen Mischungen mit Stearinsäure, Palmitinsäure, Ceresin u. dgl.* Um die Transparenz von *Paraffin* oder von Mischungen desselben mit Stearin oder Ceresin od. dgl. zu beseitigen, wird dem genannten Stoffen ein *Naphtol*, besonders *β-Naphtol*, beigemischt. Letzteres gibt der M. eine schöne weifse Farbe, während sie bei Zusatz von *α*-Naphtol leicht einen rötlichen Schein erhält. Wichtig ist diese Neuerung für die Fabrikation von Kompositionskerzen, imitierten Wachszündhölzern, Wachsblumen u. dgl.

Kl. 24c. Nr. 166270 vom 27/9. 1904. [15/12. 1905].

Otto Schmidt, Berg. Gladbach, *Muffelofen zum Destillieren von Zink.* Um eine möglichst intensive Hitze infolge bester Vermischung von Heizgas und Verbrennungsluft zu erzielen, werden bei diesem *Zinkmuffelofen* die Heizgase und die Verbrennungsluft wechselseitig von zwei sich gegenüberstehenden Seiten in den Ofen eingeführt, so dafs die auf der einen Seite abwechselnd eintretenden Gas- u. Luftströme gezwungen sind, sich mit den entgegengesetzt eintretenden Luft- und Gasströmen zu vermischen.

Kl. 27b. Nr. 166046 vom 7/1. 1905. [21/12. 1905].

Hermann J. Reiff, Stuttgart, *Verfahren zur Verdünnung oder Absaugung von Gasen oder Dämpfen mit Hilfe einer Flüssigkeit.* Durch dieses Verf. soll die Verdünnung oder Absaugung von Gasen oder Dämpfen unter Anwendung einer Flüssigkeitspumpe irgend welcher Art dadurch intensiver gestaltet werden, dafs als Betriebsfl. der Pumpe ein durch Erwärmen der Pumpe von aufsen oder sonstwie zum Schmelzen gebrachter fester Körper benutzt wird. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Pumpe als mechanische Pumpe ausgeführt ist, worin die Fl. zur Vermeidung schädlicher Räume, zur Verdrängung der Luft, zur Abdichtung des Kolbens, der Ventile etc. oder dgl. dient, oder ob die Pumpe nach Art einer Quecksilber-, Wasser- od. dgl. Pumpe wirkt. Während bei allen Flüssigkeitspumpen der Druck nicht unter die Dampfspannung der angewendeten Fl. gebracht werden kann, wird bei diesem Verf. nach dem Auspumpen durch Abkühlung und damit zusammenhängender Kondensation des vorhandenen Dampfes eine weitere Erniedrigung des Druckes erzeugt.

Kl. 27b. Nr. 166122 vom 30/8. 1903. [23/12. 1905].

Hermann Pape, London, *Verfahren zur Kompression von Gasen u. Dämpfen.* Bei diesem Kompressionsverf. wird das zu verdichtende Mittel unter gleichbleibender, niedriger Spannung in den Kompressionsraum hineingesaugt, worauf dieser

Raum bei oder kurz nach erfolgtem Hubwechsel an einen Behälter mit veränderlichem Volumen angeschlossen wird. Infolgedessen drückt der im Ansaugeraum die Kompression bewirkende Körper das angesaugte Mittel in den Behälter hinüber u. verdichtet es derart, daſs das Volumen des Behälters sich allmählich von Null auf seinen gröſsten Wert vergröſsert. Zu gleicher Zeit hat auch der Druck im Ansaugeraum seinen gröſsten Wert erreicht, und der Kompressionsraum wird bei eintretendem Hubwechsel vom Behälter abgeschlossen, worauf das komprimierte und gegebenenfalls teilweise kondensierte Mittel in einen unter Druck stehenden Raum auf der einen Seite hineingeschafft wird, während auf der anderen Seite das obige Spiel von neuem vor sich geht, unter gleichzeitiger wirksamer Kühlung des Behälters.

Kl. 28a. Nr. 167095 vom 14/6. 1902. [21/12. 1905].
(Zus.-Pat. zu Nr. 91603 vom 21/4. 1896; vgl. C. **97**. II. 160.)

Lepetit, Dollfus & Gansser, Mailand, *Verfahren zur Darstellung von kaltlöslichen Quebrachoextrakten aus schwerlöslichen Extrakten.* Ebenso *ll. Quebrachoextrakte* wie die durch Behandlung von wl. Extrakten mit Bisulfit bei 120—140° erhaltenen können nun gewonnen werden, wenn man die klar l., swach alkal. Prodd., welche durch Erhitzen von wl., harzigem Quebrachoextrakt mit **neutralem** Natriumsulfit auf 85—90° entstehen, längere Zeit auf dieser Temperatur erhält und dann ansäuert.

Kl. 39b. Nr. 165997 vom 10/12. 1903. [2/12. 1905].

F. Frank u. **E. Marckwald**, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung der Guttapercha und Balata aus Blättern und Holzteilen der diese Stoffe liefernden Bäume und Sträucher.* Um *Guttapercha* u. *Balata*, anstatt wie bisher aus dem **Saft** der Rinde des **gefällten** Baumes, nun aus den Blättern, Ästen u. Zweigen des ungefällten Baumes zu gewinnen, werden diese mit dünnen Lsgg. von *Ätzalkalien* oder normalem *kohlensaurem Alkali* unter mäſsigem Druck so lange erhitzt, bis die geschmolzene Guttapercha, bezw. Balata aus den Holzteilen ausgetreten ist u. sich infolge ihres geringen D. an der Oberfläche der angewandten Lauge gesammelt hat, so daſs eine Behandlung mit irgend welchen Lösungsmitteln für Guttapercha oder Balata entbehrlich ist.

Kl. 40a. Nr. 165869 vom 31/7. 1903. [1/12. 1905].

José Baxeres de Alzugaray, Bromley (Engl.), *Verfahren zur Gewinnung sämtlicher, in zusammengesetzten Erzen enthaltener Metalle, wie Kupfer, Silber, Zink, Blei und dergleichen.* Die Erze werden zunächst ohne Röstung mit angesäuerter *Alkali-* oder *Erdalkalichloridlösung* so lange behandelt, bis das Silber und Kupfer gel. ist, worauf dann das ausgelaugte Erz zwecks Gewinnung des Zinks und Bleies der Röstung mit nachfolgender anderweiter Auslaugung durch eine schwächer angesäuerte Chloridlsg. oder durch verd. Schwefelsäure unterzogen wird. Infolge der ersten Auslaugung geht der Röstprozeſs viel leichter vor sich, und zur zweiten Auslaugung kann eine viel schwächere Chloridlsg. oder Schwefelsäure verwendet werden als bisher.

Kl. 40b. Nr. 166893 vom 1/3. 1904. [21/12. 1905].

Albert Jacobsen, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer Kupferlegierung nach Maſsgabe der Atomgewichte der zu legierenden Metalle.* Nach dieser bekannten Vorschrift, d. h. nach Maſsgabe der Atomgewichte der zu legierenden Metalle wird nun eine *Kupferlegierung* hergestellt, indem je zwei Atomgewichten *Kupfer* und *Eisen*, sowie je einem Atomgewicht *Nickel* und *Aluminium* entsprechende Mengen

der genannten Metalle zusammengeschmolzen werden. Die so gewonnene Legierung kann noch dadurch veredelt werden, daſs 54 Gewichtsteile *Kupfer* u. 40 Gewichtsteile *Zink* mit 6 Gewichtsteilen der neuen Kupferlegierung verschmolzen werden.

Kl. 48a. Nr. 165875 vom 26/6. 1904. [30/11. 1905].

Albert Grünbaum, Berlin, *Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Metallniederschläge, insbesondere auf Draht, unter Zuhilfenahme einer rohrförmigen Anode.* Bei der Herst. elektrolytischer Metallniederschläge, insbesondere auf Draht durch Hindurchziehen desselben durch eine röhrenförmige Anode entsteht leicht Kurzschluſs; um diesen zu vermeiden, sind nun in die Anode hineinreichende, gut isolierte hakenförmige Stromzuführungen vorgesehen, die den Draht in der Röhre tragen u. so nicht nur die Gefahr des Kurzschlusses beseitigen, sondern auch gleichzeitig den Widerstand des Drahtes verringern und damit bei gegebener Spannung die Anwendung einer gröſseren Stromstärke ermöglichen.

Kl. 48b. Nr. 166671 vom 23/7. 1903. [21/12. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165977 vom 19/5. 1903; vgl. S. 166.)

L. Gührs Wwe., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines schmelzflüssigen, aluminiumhaltigen Zinkbades zur Erzeugung hochglänzender Zinküberzüge.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daſs das *Aluminium* oder die *Aluminium-Wismut-* oder *Aluminium-Zink-Wismut-Legierung* zuerst eingeschmolzen u. dann erst das Zink hinzugeführt wird.

Kl. 48c. Nr. 166672 vom 26/7. 1904. [21/12. 1905].

Louis Hermsdorf, Chemnitz, und **Reinhard Wagner**, Halle a/S., *Verfahren zum Emaillieren von Eisenwaren unter Benutzung von Calciumphosphat zur Steigerung der Feuerbeständigkeit und Erzielung der Trübe.* Um die B. von Calciumphosphat während der Erzeugung des Emails, also während des Brennprozesses, in diesem selbst zu erzielen, brennt man Mischungen von Gläsern, welche Phosphorsäure enthalten, mit solchen, welche Calciumverbb. enthalten, auf.

Kl. 53d. Nr. 166824 vom 18/12. 1904. [30/12. 1905].

August Paudler, Gotha, *Verfahren zur Herstellung eines Kaffeeersatzes aus Mais.* Um den *Mais* als *Kaffeeersatz* geeignet zu machen, wird der Mais vor der Röstung mehrfach durchstochen und mit einer Zuckerlsg. getränkt, so daſs die Zuckerlsg. in das Innere des Kornes eindringen u. dieses völlig durchtränken kann. Infolge dessen soll ein *Röstaroma* erzeugt werden, daſs dem des echten Kaffee nahe kommt.

Kl. 53i. Nr. 166849 vom 20/1. 1905. [30/12. 1905].

Gebr. Schredelseker, Horchheim b. Worms, *Ausführungsform des aus der Patentschrift 103156 bekannten Verfahrens zur Gewinnung eines aus Albumin und Kasein bestehenden Produktes für Backzwecke.* Das Prod. der Patentschrift 103156 (C. 99. II. 500) soll noch wesentlich verbessert werden, wenn man der Magermilch entweder kurz vor dem Labzusatz oder nach demselben, und zwar nach erfolgter Gewinnung des Kaseïns, fl. Eigelb zusetzt. Das so erhaltene Prod. treibt das Gebäck ebenso auf, färbt es so gelb und macht es auch so mürbe wie Hühnerei.

Kl. 53k. Nr. 166770 vom 11/10. 1902. [29/12. 1905].

John Roger, London, u. **Montague Kelway Bamber**, Colombo, Ceylon, *Verfahren zur Herstellung eines Theeextraktes in fester Form.* Bei Herst. von Theeextrakten durch Ausfrieren des Wassers scheiden sich bei der Abkühlung die

wichtigsten Theebestandteile mit aus; durch das neue Verf. soll dieser Übelstand vermieden werden. Es wird daher das in bekannter Weise in fl. Form gewonnene Theeextrakt auf eine so niedrige, über dem Gefrierpunkt des W. liegende Temperatur abgekühlt, daſs ein aus Theïn, Tannin und den übrigen wichtigen Bestandteilen des Theeblattes bestehender Nd. erhalten wird, den man, wie üblich, von der Fl. trennt. Die restierende Fl. kann konzentriert und nochmals dem Ausscheideverf. unterworfen werden.

Kl. 57b. Nr. 166292 vom 1/3. 1905. [12/12. 1905].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Chrompräparates zur Sensibilisierung von Gelatine-, Gummi-, Zuckerschichten u. dgl. für Licht- und Pigmentdruck und die verwandten Reproduktionsarten.* An Stelle der gewöhnlich verwendeten wss. Bichromatlsg. wird nur zum Sensibilisieren der genannten Schichten eine Lsg. von geeigneter Konzentration aus *Dichromat*, insbesondere *Ammoniumdichromat*, W. und *Aceton* verwendet. Eine solche Lsg. hat aufser dem Vorzug des schnellen Verdunstens den der grofsen Haltbarkeit.

Kl. 57d. Nr. 165970 vom 10/1. 1905. [1/12. 1905].

Joe Livingston, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung von Gelatinebildern (Woodburydrucken).* Zur Herst. von *Woodburydrucken* wird nun ein photographisches Relief verwendet, das durch einen elektrolytischen Metallniederschlag verstärkt ist. Zu dem Ende badet man ein Gelatinequell- oder ein Auswaschrelief mit einer Metallsalzlösung, aus der man dann durch Reduktion das betreffende Metall auf dem Relief niederschlägt. Das auf diese Weise leitend gemachte Relief wird sodann in ein galvanisches Bad gebracht, um auf der erhaltenen Metallschicht einen elektrolytischen Nd. des bereits vorhandenen oder eines anderen Metalles zu erhalten. Zweckmäfsig verwendet man eine Silberlsg., in der man das Relief badet, worauf man in bekannter Weise das Silber reduziert, dann in das galvanische Bad einbringt, um in denselben möglichst rasch einen dünnen Metallüberzug zu erhalten. Dadurch, daſs sich der elektrolytische Nd. nicht allein auf, sondern auch in dem Gelatinerelief niederschlägt, ist ein späteres Loslösen des Metallüberzuges ausgeschlossen und das Relief dauernd gegen Einww. der fl. Gelatinefarbe geschützt.

Kl. 78c. Nr. 166804 vom 18/3. 1905. [21/12. 1905].

Claessen, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Zündsätzen.* Wirksamere Zündsätze als die, bei denen ein Teil des Knallquecksilbers durch Pikrinsäure oder Trinitrotoluol ersetzt ist, werden nun erhalten, wenn man an Stelle dieser Nitroverbb. das *Tetranitromethylanilin* verwendet.

Kl. 79c. Nr. 166343 vom 28/7. 1904. [7/12. 1905].

Robert Liebig, Bremen, *Verfahren, den Gehalt des Tabakrauches an Kohlenoxyd möglichst herabzusetzen.* An Stelle des zum Tränken des Tabaks bereits benutzten Kalisalpeters soll nun *Ammoniaksalpeter (Ammoniumnitrat)* als Imprägniermittel benutzt werden, welcher die Übelstände, die sich bei Benutzung des Kalisalpeters gezeigt haben, nicht hervorrufen soll.

Kl. 80b. Nr. 165845 vom 28/4. 1904. [27/11. 1905].

Eduard Pohl, Honnef a. Rh., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zement durch Mischen von feuerflüssigen, kalkarmen Schmelzen mit vorgewärmtem Kalk oder Kalk und Zuschlägen, wie Tonerde, Alkali u. dgl.* Nach dem neuen Verf. wird die feuerflüssige, kalkarme Schmelze, wie Hochofenschlacken, geschmolzene

Mergel, geschmolzene vulkanische Gesteine, geschmolzene vulkanische Schlacken, in zerstäubtem Zustande mit dem gleichfalls in Verteilung befindlichen glühenden Kalkmehl oder einem gemahlenen, vorgewärmten Gemenge desselben und Zuschlägen gemischt. Dies kann in der Weise geschehen, daſs die zerstäubte Schmelze durch die Flamme einer Feuerung hindurch in das Auslaufende eines Drehrohrofens bekannter Art eingeführt u. dort mit dem am oberen Einlaufende des Ofens aufgegebenen Kalk oder dem Kalkgemenge gemischt wird. Das Verf. kann weiter in der Weise geschehen, daſs die zerstäubte feuerflüssige Schmelze in einen Raum eingeführt wird, in dem sich aufgewirbelter, h. Kalkstaub befindet, mit dem sich die Schmelztröpfchen verbinden und gemeinsam als innige Mischung ablagern.

Kl. 80b. Nr. 166588 vom 25/10. 1903. [22/12. 1905].

Bernhard Thomas, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung feuerfester Steine, Platten u. dgl. aus Sand oder dgl. und Kalk, gegebenenfalls unter Zusatz von Ton, durch Härten mit Wasserdampf vor dem Brennen.* Das neue Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daſs die Härtung der geformten Steine usw. mit Wasserdampf u. der darauffolgende Brennprozeſs in einem und demselben Raume (Kammer) vorgenommen werden, wodurch Übelstände, die sich durch den Transport aus dem Härtungsraum in den Brennraum infolge Kondensation des Wasserdampfes auf u. in den Steinen ergeben, vermieden werden sollen.

Kl. 80b. Nr. 166853 vom 15/4. 1903. [23/12. 1905].

Frans Richard Alexander Sundell, Stockholm, *Verfahren zur Herstellung einer künstlichen Steinmasse.* Das neue Verf. besteht darin, daſs man pulverisierten *Marmorzement* oder einen ähnlichen Stoff mit ebenfalls pulverisierten kristallisationsfähigen Körpern (*Alaun*, *Zucker* u. dgl.) auf trockenem Wege vermischt. Die Mengen des Gemisches werden so bemessen, daſs das Gemisch, sobald es in bekannter Weise in einer *Leimlösung* verrührt u. während des Formens durch eine glatte Wand abgedeckt wird, eine ausgesprochene Neigung zur Kristallbildung besitzt. So wird eine gute künstliche Steinmasse erzielt, wenn man 10 Volumenteile Marmorzement und 1 bis 12 Volumenteile pulverisierten Alaun etc. miteinander in trockenem Zustande vermischt. Diese Mischung wird in eine wss. Lsg. einer geeigneten Art von Leim eingerührt, so daſs eine milchsuppenartige M. entsteht. Diese M. wird gesiebt u. in bekannter Weise in gleichmäſsiger Schicht auf eine entsprechende Unterlage, insbesondere eine Glasscheibe, gebracht; einen gleichmäſsigen Glanz erhält die Steinmasse, wenn man der aus Marmorzement u. Alaun und Leimlsg. bestehenden M. noch etwas Zucker beimengt.

Kl. 89c. Nr. 165795 vom 22/10. 1902. [23/11. 1905].

(Zus.-Pat. zu Nr. 149593 vom 15/2. 1901; vgl. C. **1904** I. 1187.)

Carl Steffen, Wien, *Preſsverfahren zur Gewinnung reiner, konzentrierter Rübensäfte und wasserarmer, zuckerhaltiger Preſsrückstände.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, daſs an Stelle von Preſssäften, welche nach dem Preſsverf. desselben gewonnen werden, Rübensäfte, hergestellt nach dem Diffusionsverf., verwendet werden. Danach wird das Verf. nun in der Weise ausgeführt, daſs frische Schnitzel, zwecks plötzlicher Anwärmung, auf eine Temperatur von 60—100° mit so groſsen Mengen von mehr als 60° h., nach dem Diffusionsverf. gewonnenem Rübenrohsaft zusammengebracht werden, daſs die in dem Diffusionssaft vorhandene Gesamtwärme ausreicht, um die Schnitzel sofort auf die erstrebte Temperatur zu bringen, worauf die Schnitzel ohne weiteres der Auspressung unterworfen werden. Preſssaft und Preſslinge zeigen die gemäſs dem Hauptpat. erstrebten Vorzüge.

Kl. 89e. Nr. 166305 vom 22/1. 1905. [13/12. 1905].

Isabella Schetke-Raffay geb. Hoflechner, Wien, *Verfahren zur Reinigung von Zuckerlösungen von Nichtzuckerstoffen.* Das neue Reinigungsverf. für Zuckerlsgg. von Nichtzuckerstoffen besteht darin, daſs man den Lsgg. ein schwefelsaures Metallsalz, z. B. *Eisenvitriol*, und sodann ein Metall (z. B. *Zink*) in feinster Verteilung u. von solcher Beschaffenheit zusetzt, daſs es im Stande ist, aus dem Sulfat das Metall als Hydrat unter Entw. von Wasserstoff abzuscheiden und die Schwefelsäure zu binden, wobei die Zuckerlösungen, insbesondere während des Eindampfens im Vakuum durch den Wasserstoff in bekannter Weise entfärbt werden und die Nichtzuckerstoffe mit dem Metallhydrat unl. Verbb. eingehen. Setzt man der Zuckerlsg. nachträglich noch ein geeignetes Erdalkalihydrat, z. B. *Baryt* oder *Strontian*, in entsprechender Menge zu, so wird Zinkhydroxyd frei und verbindet sich in statu nascendi mit den etwa noch vorhandenen organischen Nichtzuckerstoffen ebenfalls zu unl. Körpern. Setzt man der Zuckerlösung *Aluminiumsulfat* u. *Eisenpulver* oder *Zinkstaub* zu, so bildet sich in der Lsg. unter Wasserstoffentw. Eisen-, bezw. Zinksulfat und Aluminiumhydroxyd.

Kl. 89e. Nr. 166888 vom 11/5. 1904. [29/12. 1905].

Rudolf Quarez, Amiens, *Verfahren und Vorrichtung zur Saturation kalkhaltiger Zuckerlösungen.* Das Verf. der Zuckersaftsaturation, bei welchem die Zuckerlsg. in fein verteiltem Zustande unter Druck in den Saturationsbehälter eingeführt wird, wird dahin abgeändert, daſs auch das Saturationsgas unter Druck in den oberen Teil eines senkrecht angeordneten Mischrohres des Behälters eingelassen, in bekannter Weise mit der Zuckerlsg. im Gleichstrom nach unten geführt, u. daſs das auf diesem Wege noch nicht völlig ausgenutzte Gas gezwungen wird, mit der Fl. zugleich aus dem Mischrohre auszutreten und in dem das Mischrohr enthaltenden Behälter wieder im Gleichstrom mit der Zuckerlsg. aufzusteigen. In dem Mischrohr sind, um die Fl. und das Gas sicherer miteinander in Berührung zu bringen, geeignete Widerstände und Einschnürungen vorgesehen.

Kl. 89i. Nr. 166826 vom 28/1. 1905. [29/12. 1905].

Charles Frederick Cross, London, *Verfahren zur Darstellung einer Pentose aus Hemizellulose.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daſs die aus *Baumwollsamenhülsen* in bekannter Weise gewonnene Hemizellulose, in bekannter Weise der sauren Hydrolyse unterworfen, Pentose in so groſsen Mengen liefert, daſs sie leicht aus der durch die Hydrolyse entstandenen konzentrierten Fl. durch Kristallisation ausgeschieden werden kann. Die gewonnene *Pentose* besitzt die Eigenschaften der Xylose.

Kl. 89k. Nr. 166259 vom 3/5. 1905. [19/12. 1905].

Julius Kantorowicz, Breslau, *Verfahren zur Herstellung einer beim Zusatz von Wasser quellenden und kleisterförmig werdenden Stärke.* Um eine *quellungsfähige Stärke* durch Imprägnierung mit Ätzalkalien herzustellen, also nicht nur mechanisch zu mischen, jedoch ohne daſs die Stärke während der Einw. des Ätzalkalis bereits zum Quellen oder zur Kleisterbildung gebracht wird, wird Stärke beliebiger Art u. Herkunft mit Ätzalkalien behandelt, während sie in der kons. Lsg. eines Natrium- oder Kaliumsalzes (z. B. *Natriumsulfat*), welche mit Stärke keinen Kleister bildet, suspendiert ist.

Schluſs der Redaktion: den 29. Januar 1906.

Klasse:

werke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 19/4. 1905.

22d. O. 4945. Schwefelfarbstoffe, Verfahren zur Herstellung von blauen —. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 28/8. 1905.

23e. F. 20448. Farbstoffe der Chinolingruppe, Verfahren zur Darstellung von blauen —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 28/7. 1905.

Klasse:

23e. O. 4713. Rizinusöl, Verfahren zur Herstellung eines mit Mineralölen mischbaren Produktes aus —. Ölwerke Stern-Sonneborn, Akt.-Ges., Hamburg. 9/12. 1904.

39b. P. 15625. Leder, Verfahren zur Herstellung von künstlichem —. Felix Richter, Charlottenburg. 2/1. 1904.

39d. R. 19080. Kornzucker, Verfahren der Gewinnung von — aus Ablaufsirupen. Walter Raabe, Broistedt b. Braunschweig. 16/12. 1903.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin S. W. 12, Koch-Strasse 8

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoergasse 5** (Fernsprecher 15349) zu richten.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

BERLIN SW. 19, Leipzigerstr. 56.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 S. gr.-8., mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mark.

Der Inhaber des deutschen Patentes No. 111914 betreffend:

„Verfahren zur Verwertung der abgenutzten glyzerinhaltigen Masse von Buchdruckwalzen und ähnlichen Materialien“

ist bereit, dieses Patent zu verkaufen od. darauf Lizenzen zu erteilen.

Etwaige Auskünfte an Interessenten vermitteln

Patentanwälte

A. du Bois-Reymond, Max Wagner, G. Lemke,

Berlin S. W. 13,

Alexandrinenstrasse 137.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

Stavenhagen, Prof. Dr. A., Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Mit 174 Holzschnitten. gr. 8°. 1906. Geheftet M. 11.60; in Leinwand gebunden M. 13.—.

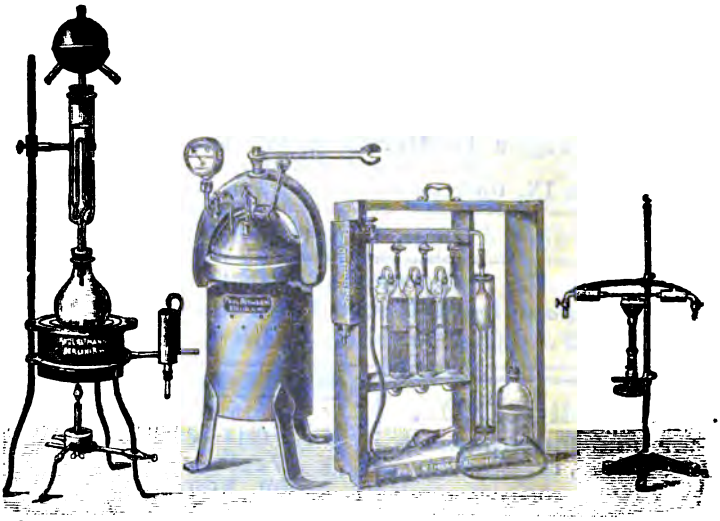
Stepanoff, A. J., Grundlagen der Lampentheorie. Autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. S. Aisinman. gr. 8°. 1906. Geheftet M. 6.—.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Thonerde

Tüchtiger, erfahrener

Betriebsleiter

oder **Werkmeister**

wird von ausländischer Thonerdefabrik (Verfahren nach Dr. Bayer) zum baldmöglichsten Eintritt gesucht.

Ausführliche Offerten unter Chiffre **Z. C. 828** an die Annoncen-Expedition **Rudolf Mosse, Zürich.**

Grösseres Quantum

Grünerde

ist im Laufe des Jahres 1906 **preiswert** abzugeben. Anfragen bef. u. „**J. D. 201**" **Pozsonyi & Berger, Berlin SW. 12.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 1

Vor kurzem erschien:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — **Prix 2 Mark.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 8. S. 629—724.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 21. Februar.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Griffin (J. J.) & Co., Kontinuierlich fließende Wasch(Spritz)flasche 629.

Gregory (A. W.), Gas-Entw.-App. 629.

Villiers (A.), Wasserstrahlgebläse 630.

Ulrich (K.), App. zum Entlüften und Spindeln von Rübensäften etc. 630.

Mond (R. L.) u. Wildermann (M.), Verbesserter Chronograph 630.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wegscheider (R.), Stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren 630.

Tommasina (Th.), Kinetische Theorie des Elektrons als Grundlage der Elektronentheorie der Strahlungen 631.

Piltschikow (N.), Moserstrahlen 631.

Gruner (P.), Radioaktive Umwandlung 632.

Wigger (O.), α- und γ-Strahlen 632.

Feliciani (C.), Radioaktivität der Schlamme verschied. Mineralquellen in Latium 633.

Mascart, n-Strahlen 633.

Gutton (C.), Wrkg. der n-Strahlen auf einen oscillierenden Funken 633.

Vaillant (P.), Veränd. der Emissionsspektren elektr. Lampen mit der Temp. 634.

Bahrdt (W.), Messung des linearen Ausdehnungskoeffizienten 634.

Rebenstorff (H.), Leidenfrostsche Tropfen auf Aluminium 634. — Zündmittel für Phosphor unter einer Glocke 634.

Anorganische Chemie.

Graux (L.), Proportionalität zwischen der Gefrierpunkteerniedrigung eines Mineral-(Dicarbonat-) wassers u. dessen Gehalt an anhydrischem Salz und Monocarbonat 634.

Leduc (A.), D. des Eises 635.

Smith (A.) u. Holmes (W. B.), Amorpher S u. Unterkühlung des geschmolzenen S 635.

Carpini (C.), Photoelektr. Effekt beim Se 635.

Gutbier (A.) u. Gossner (B.), At.-Gew. des Te 635.

Fabinyi (R.) u. Förster (L.), Eigenschaftsänderungen der Elemente, spez. des Cl 636.

Richards (A. H.), Bromige Säure 636.

Traube (W.) u. Biltz (A.), Gewinnung von Nitriten u. Nitraten durch elektrolyt. Oxydation des NH_3 bei Ggw. v. $Cu(OH)_2$ 636.

Ruff (O.) u. Graf (H.), Arsenpentafluorid 637.
Pélabon (H.), Gemische v. Sb u. Te u. v. Sb u. Se. Kryoskop. Konstante des Sb 638.
Thomlinson (J. Cl.), Thermochem. Verhältnisse von C, H u. O 638.
Mylius (F.) u. Groschuff (E.), α- und β-Kieselsäure in Lsg. 639.
Buchanan (J. Y.), Best. d. spez. Gew. l. Salze durch Verdrängung in ihrer eigenen Mutterlauge; Fall der Alkalihaloide 640.
Gawalowski (A.), Aluminium carbonicum 640.
Urbain (G.), Kathod. Phosphoreszenz des Europiums 641.
Haber (F.) u. Goldschmidt (F.), Anodisch. Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme u. die Passivität des Eisens 641.
Lecher (E.), Wendepunkt des Peltiereffektes bei Eisen-Kupfer 642.
Zimmermann (S.), Metallnitrosoverbb. und Stickoxyd 643.
Jorissen (W. P.) u. Ringer (W. E.), Phosphoreszenz von Schwefelzink 644.
Baubigny (H.), Salzbildendes Oxyd des Nickels 644.
Marckwald (W.), Radioaktivität der Uranyldoppelsalze 644.
Precht (J.), Explosionsgefahr bei Radium 644.
Janicki (L.), Zerlegung d. Spektrallinien v. Hg, Cd, Na, Zn, Tl u. H 644.
Tommasi (D.), Elektrolyt. Darst. v. schwammigem Zinn 645.
Renz (C.), Darst. des $TiCl_4$ u. $SnCl_4$ 645.
Moissan (H.), Sieden des Os, Ru, Pt, Pd, Ir u. Rh 645.

Organische Chemie.

Hamonet (J. L.), Methoxytrichlorpentanol-1,5,4 und α-Trichlormethyltetrahydrofurfuran 646.
Menschutkin (B.), Einw. des W. auf Ätherate v. Halogenverbb. des Mg; Löslichkeit der Hydrate d. Magnesiumbromids u. -jodids in W. 646. — Einw. v. Estern auf d. Halogenverbb. des Mg; Verbb. des Magnesiumbromids u. Magnesiumjodids mit Estern 647.
Reychler (A.), Trithioformaldehyd u. Darst. des Trimethylsulfoniumjodids 649.
Schoorl (N.) u. Van den Berg (L. M.), Zers. v. Chloralhydrat durch Licht u. Luft 650.
Blaise (E. E.) und Maire (M.), Acyklische β-Chloräthyl- und Vinylketone 650.
Moureu (Ch.) u. Lazennec (I.), Acetylenamide und -nitrile 651.
Le Sueur (H. R.), Einw. d. Hitze auf α-Hydroxymargarin-, -palmitin-, -pentadecyl- und -myristinsäure 651.
Grossmann (H.) u. Wieneke (L.), Einfluß der Temp. u. der Konzentration auf das spez. Drehungsvermögen opt.-akt. Körper 653.
Haerdtl (H.), Einw. v. Cyanessigsäure auf Crotonaldehyd 655.
Skraup (Z. H.), Geinsperger (E.), v. Knaffl (E.), Menter (F.) und Sirk (H.), Stärke, Glykogen und Zellulose 655.
Warburg (E.) u. Nodz (T.), Zers. d. Kohlendioxyds durch die Spitzenentladung 657.
Marsh (J. E.) und de Jersey Fleming-Struthers (R.), Kondensation v. Ketonen mit Quecksilbercyanid 657.
Hantzsch (A.), Cyanursäure als Pseudosäure 657.
Isay (O.), Synthese des Purins 659.
Van der Laan (F. H.), Bromierung v. Toluol 661.
Willgerodt (C.) u. Simonis (M.), Orthosubstituierte Jodverbb. mit ein- u. mehrwertigem Jod 662.
Noelting (E.) u. Sommerhoff (E. O.), Molekularverbb. v. Nitrokörpern m. Aminen 664.
Noelting (E.) u. Battegay (M.), Ersatz v. negativen Gruppen durch Hydroxylgruppen in orthosubstituierten Diazoniumsalzen 665.
Reynolds (J. E.), Bromierung des Silicophenylimids und -amids u. B. einer Verb. mit der Gruppe (SiN) 666.
Reverdin (F.) u. Delétra (E.), Nitrierung des Mono- u. Dibenzoyl-p-aminophenols 666.
Chattaway (F. D.), Benzoesäuresulfimid 667.
Süss (J. H.), Leitfähigkeit organ. Säuren 668.
Darzens (G.), Glycidkondensation der Aldehyde mit α-Chlorpropionsäureester 669.
Wegscheider (R.), Affinitätskonstanten der Aminosäuren 669.
Noelting (E.) u. Gachot (C.), vic. Aminoisophtalsäure 670.
Erlenmeyer jun. (E.), Räumlich isomere Zimtsäuren 670.
Lehmann (O.), Fließend-kristallin. Trichiten 672.
Werner (A.), Schorndorff (P.) u. Chorower (Ch.), Einfluß von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α-ständiger Bromatome in arom. Verbb. 673.
Ditmar (R.), Harzgehalt einiger Rohkautschuksorten 674.
Kunckell (F.) u. Knigge (G.), Brom- u. Bromnitroderivv. der o-Benzoylbenzoesäure 674.
Berger (E.), Einw. des Phosphorperchlorids auf β-Naphtol. Darst. von β-Naphtyloxyd und β-Chlornaphtalin 675.
Tijmstra Bz (S.) u. Eggink (B. G.), β-Naphtolcarbonsäure-2,1 675.
Decker (H.) und Laube (E.), Konstitution der Alizarinmonomethyläther 675.
Votoček (E.) u. Vondráček (R.), Zuckerkomponenten der Glucoside Solanin, Konvallamarin und Skammonin 676.
Decker (H.) u. Kopp (C.), B. von Indigo aus Chinolin 677.
Bonifazi (E.), v. Kostanecki (St.) und Tambor (J.), Synthese des 2,2′,4′-Trioxyflavonols 677.
v. Kostanecki (St.), Lampe (V.) u. Triulzi (S.), Färbeeigenschaften des 3,2′,4′-Trioxyflavonols 678.
Bülow (C.) u. Schmid (C.), 2-(2,3,4-Trimethoxyphenyl-)4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] u. seine Derivv. 679.
Ullmann (F.) u. Ernst (H. W.), Synthese von Phenylakridinderivv. 681.
Pschorr (R.) u. Haas (W.), Spaltung de Thebains durch Benzoylchlorid 683.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 8. 21. Februar.

Apparate.

J. J. Griffin & Co., *Kontinuierlich fließende Wasch(Sprits)flasche.* Man verschließt *A* (Fig. 18) mit dem Daumen und bläst Luft durch das Mundstück bis zu einem bestimmten Druck in der Flasche. Wird dann mit dem Einblasen aufgehört, so wird durch Ventil *B* genügend Luft zurückgehalten, damit ein Strom Fl. durch die Ausflußöffnung fließt. Das Ausströmen hört sofort auf, wenn der Daumen von *A* weggenommen wird. Deswegen eignet sich der App. besonders zum *Füllen kleiner Meßgefäße etc. bis zu einem bestimmten Volumen.* (The Analyst 31. 34. Januar. London.) BLOCH.

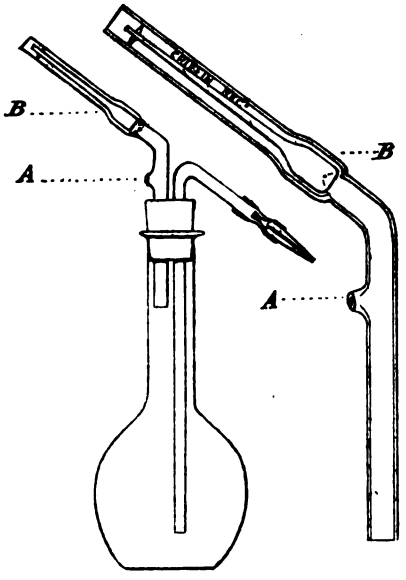


Fig. 18.

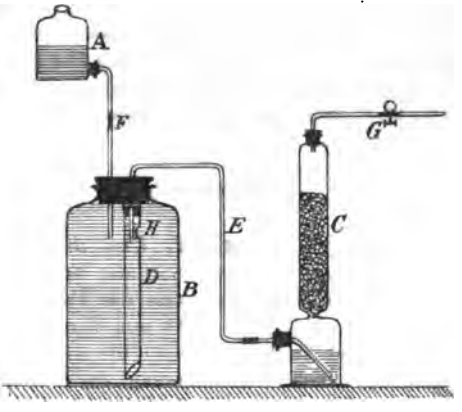


Fig. 19.

A. W. Gregory, *Neue Form eines Gasentwicklungsapparates.* Fig. 19. Besonders geeignet zur starken und ununterbrochenen *Entwicklung von Schwefelwasserstoff.* Die Anordnung ist aus der Figur zu ersehen. *B* faßt etwa 5 l. *E* ist durch Kork in *H* eingebracht; am Ende von *E* ist Loch *H*. Im Turm *C* ist oben Schwefeleisen, *A* und *B* sind mit verd. HCl gefüllt. Beim Öffnen von *G* fließt S. in *C*, erzeugt H_2S; beim Schließen von *G* läuft die teilweise verbrauchte, schwerere S. durch *D* auf den Boden von *B* zurück. Beim Wiederöffnen fließt frische S.

durch *H* nach dem Turm. So kommt immer die stärkste S. mit Schwefeleisen in Berührung. (Chem. News **93**. 27. 19/1.) BLOCH.

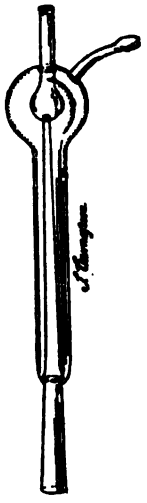


Fig. 20.

A. Villiers, *Ein neues Wasserstrahlgebläse.* Der Bau des von der Firma ALVERGNIATT-CHABAUD angefertigten App. ist aus Fig. 20 ersichtlich. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 9. 15/1.) WOY.

K. Ulrich, *Apparat zum Entlüften und Spindeln von lufthaltigen Flüssigkeiten, speziell von Rübensäften.* Es wird ein App. beschrieben, der gestattet, lufthaltige Fl. vor der Best. ihres spezifischen Gewichtes durch eine Luftpumpe zu entlüften u. die entlüftete Fl. in einen Cylinder zu drücken, wo sie sogleich gespindelt werden kann. — D.R.G.M. — Zu beziehen von GEORG SCHMIDT & v. D. ELTZ, Schmiedefeld, Kreis Schleusingen. (Chem.-Ztg. **30**. 90. 31/1.) BLOCH.

Robert Ludwig Mond und **Meyer Wildermann**, *Über einen neuen verbesserten Chronographen.* Die üblichen Instrumente leiden an dem Mangel, daſs die bewegten Teile viel zu schwer und daher die Beanspruchung der Uhr viel zu groſs ist. Die Vff. konstruieren ein neues Modell in zwei Ausführungen: horizontal und vertikal. Der Cylinder steht fest, u. nur ein leichter Arm, der die Schreibfeder trägt, ist beweglich u. beschreibt eine Spirallinie um den Cylinder. Die Reibung wird noch durch Anwendung von Friktionsrädern vermindert. Die Schreibfeder ist sehr gut ausbalanziert. Die mit der Uhr verbundenen Räder sind auswechselbar, so daſs man die Schnelligkeit leicht verändern kann. Der App. braucht nicht so häufig kalibriert zu werden wie die gewöhnlichen. Bezüglich der näheren Beschreibung muſs auf das detaillierte Original verwiesen werden. (Z. f. physik. Ch. **54**. 294 bis 304. 23/1. 1906. [Aug. 1905.] London.) W. A. ROTH-Berlin.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rudolf Wegscheider, *Über die stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren.* (II. Mitteilung.) Bei swl. SS. oder bei SS. mit hohen Werten für die Konstante der zweiten Dissociation (*s*) kann der Fall vorkommen, daſs die Konstante der ersten Dissociationsstufe (*K*) nicht aus Versa. abzuleiten ist, weil schon bei den gröſsten herstellbaren Konzentrationen die zweite Dissociation nicht vernachlässigt werden darf. Da auch die Schätzung der ersten Konstante nur manchmal möglich ist, läſst sich in solchem Falle die früher gegebene Berechnung von *s* (Monatshefte f. Chemie **23**. 599; C. **1902**. II. 837) nicht verwenden. Vf. hat nun die l. c. angegebene Rechnung fortgeführt, um *K* und *s* gleichzeitig aus denselben Versa. bestimmen zu können, wobei er sich den notwendigen Näherungswert von *K* auf Grund der bekannten Gesetzmäſsigkeiten oder durch Probieren verschafft, einem oberen Grenzwert auch nach dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetz aus der Leitfähigkeit bei der gröſsten Konzentration berechnet, einen Näherungswert von *s* aber entweder auch aus Gesetzmäſsigkeiten ableitet oder ihn mit Hilfe des angenäherten *K* aus der Leitfähigkeit für die gröſste Verdünnung berechnet. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1235—39. Nov. [13/7.*] 1905. Wien. I. chem. Lab d. Univ.) LEIMBACH.

Th. Tommasina, *Über die kinetische Theorie des Elektrons als Grundlage der Elektronentheorie der Strahlungen.* Nach J. J. THOMSON besteht die ganze Masse eines Körpers aus Äther; seine ganze kinetische Energie ist kinetische Energie des Äther. Man nimmt gewöhnlich an, daſs die Masse des negativen Elektrons mit der Bewegungsgeschwindigkeit des Elektrons selbst wächst; richtiger sagt man, daſs die Geschwindigkeit um so gröſser ist, je gröſser der Wert e/m ist. Nur Elektronen von gleicher Gröſse haben dieselbe Ladung. Die sich schneller fortbewegenden negativen Elektronen besitzen eine geringere Ladung, sind also kleiner. Die Geschwindigkeit des negativen Elektrons kann höchstens im ersten Augenblick gleich der Lichtgeschwindigkeit sein. Die „Energie" des Elektrons ist tatsächlich ein Widerstand gegen die Fortbewegung. — Das negative Elektron ist eine Vakuole im Äther. Die positiven Elektronen kann man nicht fassen, weil der ganze Äther aus ihnen besteht. Die einzig vorhandene Materie ist die des Äthers. Vf. definiert die „Materie" als „diskontinuierliche, die Bewegung erzeugende Ausdehnung." Alle Körper und physikalischen Kräfte bestehen aus Bewegungsformen. Zwei Körper ziehen sich nicht an, sondern werden durch die Wrkg. des Feldes gegeneinander getrieben. Die NEWTONsche Schwerkraft ist elektromagnetisch, die Ponderabilität elektrostatisch. Die D. des Äthers ist nicht unendlich klein, sondern ungeheuer groſs. — Die Eigenschaften der chemischen Atome müssen von interatomistischen, kinetischen Anordnungen abhängen. Man braucht nicht die Menge der Materie im chemischen Atome zu variieren, sondern die Geschwindigkeiten u. die Bahnen der im Atominneren vorhandenen Wirbel. Da wir noch kein Mittel haben, diese Gröſsen eigenmächtig zu ändern, können wir noch nicht ein Element in ein anderes verwandeln. Der Mechanismus des Äthermolekülś u. des negativen Elektrons werden näher besprochen, ebenso die Erklärung der verschiedenen elektrischen Phänomene durch Elektronenverschiebung. (Physikalische Ztschr. **7**. 56—62. 15/1. 1906. [25/10. 1905.] Genf.) W. A. ROTH-Berlin.

N. Piltschikow, *Über die Moserstrahlen.* MOSER beobachtete 1842 das Vorhandensein einer Strahlung, welche gewisse, absolut reine Metallflächen hervorbringen. Die Strahlen durchdringen verschiedene dünne Schichten (Papier, Zelluloid, Gelatine, Al) mehr oder minder leicht u. affizieren die photographische Platte. Im einzelnen differieren die Beobachtungen und ihre Erklärungen (Metalldämpfe?, Wasserstoffsuperoxyd?). Vf. nennt positive Strahlen solche, die AgBr zersetzen, negative diejenigen, die durch Licht zersetztes AgBr wiederherstellen, neutrale die unwirksamen. Positive Strahlen senden Mn, Al, Zn, Cd, Te, Se, Fe, Co, Ni, Si, B, Pb, Sn, Zr, Pt, Pd und kolloidales Ag aus, negative Strahlen Os, Ta u. Ti(?), neutrale wahrscheinlich Cu und Messing. Keine merklichen Moserstrahlen senden Au, Ir, Ro, Ru, Mo u. Hg aus. Die Stärke der Strahlung wächst mit dem Feuchtigkeitsgehalt; in mit P_2O_5 getrockneter Luft ist die Strahlung sehr schwach, in mit H_2SO_4 getrockneter beträchtlich, in feuchter Luft stark, im GEISSLERschen Vakuum unmerklich. Magnetische und elektrische Felder sind wirkungslos. Ein Luftstrom lenkt die Strahlung ab. Positive und negative Moserstrahlen erregen sekundäre Strahlungen. Die Strahlen können keine Dämpfe sein. Selbst angenommen, die vom Pt ausgesandten Moserstrahlen wären Pt-Dämpfe, dann müſsten die Dämpfe von dünnem Ag-Blech unter der B. einer Legierung absorbiert werden, die Strahlen gehen aber hindurch. H_2O_2 kann die Erscheinungen ebenfalls nicht hervorrufen; denn dann müſste das bei der Oxydation von Cd entstehende H_2O_2 anders sein als das bei der Oxydation von Os oder Ta entstehende; denn in einem Falle wird AgBr zersetzt, im anderen zersetztes wiederhergestellt. Vf. nimmt das Vorhandensein subatomistischer Gruppen an, d. h. schwerer, langsam beweglicher Ionen, die sekundär bei der Oxydation der Metalle entstehen. Die Moserstrahlen

durchdringen die Epidermis, was therapeutisch wichtig ist. Man müßte die Wrkg. positiver u. negativer Strahlen miteinander vergleichen. Im Original werden zwei „Moserographien" abgebildet. (Physikalische Ztschr. 7. 69—70. 15/1. 1906. [22/11. 1905.] Charkow. Phys. Lab. Techn. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

P. Gruner, *Beitrag zu der Theorie der radioaktiven Umwandlung.* In die allgemein angenommene Theorie von der Umwandlung der Atome als Quelle der radioaktiven Erscheinungen haben sich allmählich Hilfshypothesen eingeschlichen. Vf. erörtert die Grundgedanken u. diskutiert sie mathematisch. Wir messen nicht den Umwandlungsprozeß, sondern nur die Begleiterscheinungen, die radioaktiven Wrkgg. Die Zahl der umwandlungsfähigen, also radioaktiven Atome nimmt nach derselben Exponentialfunktion ab, wie die Intensität der radioaktiven Wrkg. — In der Formel für die Abklingung der induzierten Radiumaktivität von Curie und Danne stecken die beiden Hilfshypothesen Rutherfords, daß jedes Atom beim Zerfall nur ein neues Atom liefert, und daß bei der Verwandlung RaB $\longrightarrow$ RaC keine Elektronenstrahlen erzeugt werden. Letztere Annahme ist bei der relativen Größe von k_2 unstatthaft (k_2 = ca. $7k_1$). (Ann. der Physik [4] 19. 169—81. 18/1. 1906. [Dez. 1905.] Bern.) W. A. Roth-Berlin.

Otto Wigger, *Zur Charakteristik der α- und γ-Strahlen.* Nach einer eingehenden Zusammenstellung unserer Kenntnisse über die Natur und Ladung der α-Strahlen beschreibt Vf. seine eigenen Verss., die in der Messung ihrer Absorption, entladenden Wrkg. und Ablenkung im Magnetfeld bestehen. Die Absorption ergab sich durch die Messung der Ionisation, nachdem die Strahlen verschieden dicke Luftschichten passiert hatten. Als Strahlungsquelle diente *Radiotellur* und *Radioblei*. Eine Luftschicht von ungefähr 4 cm genügt, um alle Strahlen zu absorbieren; der Absorptionskoeffizient wächst im Einklang mit älteren Erfahrungen stark mit Entfernung von der Strahlungsquelle; hieraus folgt, daß es sich nicht um Strahlen nach Art der Lichtstrahlen, sondern um eine materielle Strahlung handelt. Zur Unters. der entladenden Wrkg. wurde ein Radiotellurstab u. ein Metallcylinder durch ein Vakuum getrennt. War ersterer geerdet, so erfolgte am Cylinder rasch eine Entladung von positiver u. langsam die von negativer Elektrizität. War andererseits der Cylinder geerdet, so wurde am isolierten Stab die positive Ladung rascher als die negative zerstört. Diese Verss. beweisen, daß vom Radiotellur neben den stark absorbierbaren α-Strahlen auch negativ geladene Teilchen ausgehen (Thomson). Bei einer Feldstärke von 1000—1400 C.G.S.-Einheiten wird der größte Teil dieser negativen Strahlen abgelenkt. Ob diese β-Strahlen, die ebenfalls leicht absorbierbar sind, mit und neben den α-Strahlen ausgehen, oder ob sie erst durch die α-Strahlen erzeugt werden, ist noch nicht zu entscheiden. Eine magnetische Ablenkung der α-Strahlen des *Radiotellurs* konnte mit Hilfe der photographischen Platte nicht konstatiert werden; da Becquerel mit Ra und ähnlichen Feldstärken eine solche beobachtet hat, so können die α-Strahlen des Ra nicht mit denen des Radiotellurs identisch sein; diese müssen daher eine viel größere M. besitzen.

Zur Unters. der Absorption von γ-Strahlen dienten 12 mg reines $RaBr_2$ und wiederum die elektrische Methode, als absorbierender Stoff Blei. Nach Durchdringung von 1,6 cm Pb ist der Absorptionskoeffizient dieser stark durchdringenden γ-Strahlen völlig konstant. Hierin liegt ein Beweis dafür, daß diese Strahlen nicht Kathoden-, sondern Röntgenstrahlen sind. Der von den Sekundärstrahlen herrührende Effekt muß durch deren Absorption in einer Bleischicht eliminiert werden. Dann ergab sich der Absorptionskoeffizient verschiedener Stoffe für γ-Strahlen sehr genau proportional ihrer Dichte. Die untersuchten Stoffe waren Hg, Pb, Cu, Fe, Zn, Al, S, C. Für C wurde ein etwas abweichender Wert gefunden,

doch ist derselbe wahrscheinlich durch Versuchsfehler entstellt. (Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik **2**. 391—433. 26/1. Göttingen. Physik. Inst. Univ.) SACKUR.

C. Feliciani, *Radioaktivität der Schlamme verschiedener Mineralquellen in Latium.* Vf. isoliert seine Elektrometer mit „Pecit", das besser als das gewöhnliche Prod. aus Paraffin und Schwefel wirkt. Vf. mißt die Zeit, die die Blättchen gebrauchen, um sich von 150 auf 137 Volt zu entladen, und bezieht die Radioaktivität auf Urannitrat (= 10 gesetzt). 10 g pulverisierten Schlammes werden jedesmal benutzt. Die Zerstreuung durch die Luft bleibt während dreier Monate fast konstant und wird in Rechnung gezogen. Untersucht werden Sedimente der Quellen bei Civitavecchia (Maximum Salz-Schwefelquelle Ficoncella 55°, Aktivität 31), bei Tolfa (Maximum Bagnarello [Salz-Schwefel] 42°, Aktivität 21), bei Canino (35°, Aktivität 29), bei Rom, Ferentino, Terracina und aus den Pontinischen Sümpfen, die kälter und schwächer sind. Nur der Sumpf von Tabio mit der Aktivität 20 nähert sich den für die heißen Quellen gefundenen Werten. In einem Distrikt braucht indessen die heißeste Quelle nicht die radioaktivste zu sein. Der Abfall der induzierten Aktivität wird für die drei stärksten Schlamme gemessen. Die Kurven setzen sich aus zwei Teilen zusammen. Der zweite Teil mit langsamem Abfall ähnelt den für das Thorium beobachteten Kurven (λ für Th 0,0011, für die drei Schlammproben von Ficoncella, Taurina und Bagnarello 0,00116, 0,00107, 0,00138). Vielleicht ist auch Ra vorhanden. Die Abhängigkeit der induzierten Aktivität von der Expositionsdauer wird bestimmt. Der Abfall ist bei langer Exposition anfangs rapide, nachher schwächer, bei kurzer Exposition ist der Abfall von vornherein gering, wohl weil weniger induzierte Aktivität des Ra niedergeschlagen ist. Der Abfall weist wieder auf die Ggw. von Th hin. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 674—81. [17/12.* 1905.] Rom. Phys. Inst. d. Kgl. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Mascart, *Über n-Strahlen.* Einer Anzahl von Forschern ist es nicht gelungen, die von BLONDLOT entdeckten n-Strahlen zu beobachten. Negative Ergebnisse können jedoch niemals als zuverlässig anerkannt werden, da sie möglicherweise auf eine Unzulänglichkeit der apparativen Anordnung zurückgeführt werden können. Vf. hat mit besonderer Vorsicht die Brechung der von einer Nernstlampe erzeugten n-Strahlen durch ein Aluminiumprisma untersucht. Ein Schirm mit einer Linie eines phosphoreszierenden Sulfids wurde auf einer Teilmaschine bewegt und die Stelle eines Intensitätsmaximums notiert. Das Brechungsspektrum besitzt mehrere solcher stark ausgeprägter Maxima. Die Ablesungen wurden von 4 verschiedenen Beobachtern, darunter von BLONDLOT selbst, ausgeführt und führten völlig übereinstimmend zu denselben Werten. Besonders BLONDLOT ist im Stande, außerordentlich scharfe Helligkeitsunterschiede wahrzunehmen. Die Maxima wurden stets an den hellen Stellen gefunden, in welcher Richtung auch der Schirm sich bewegte. Man muß zur Ausführung dieser Unterss. allerdings eine hervorragende Sehschärfe und ein besonderes Anpassungsvermögen besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 122—24. [15/1.*].) SACKUR.

C. Gutton, *Photographische Versuche über die Wirkung der n-Strahlen auf einen oscillierenden Funken.* Wenn man auf den primären Funken eines HERTZschen Oscillators n-Strahlen auffallen läßt, so wird nach BLONDLOT der sekundäre Funken schwächer. Diese Erscheinung ist schlecht zu beobachten, weil der sekundäre Funken an und für sich inkonstant ist. Läßt man diesen jedoch zwischen 2 Metallspitzen überspringen, die leichter als Pt verdampfen, so erhält man einen regelmäßigen Funken, der sich gut photographieren läßt. Bei Anwendung von Messing gelang es dem Vf., bei 37 Verss. die Abnahme des sekundären Funkens bei Auf-

fallen von n-Strahlen auf den primären photographisch nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 145—49. [15/1.*].) SACKUR.

P. Vaillant, *Über die Veränderungen der Emissionsspektren einiger elektrischer Lampen mit der Temperatur.* Eine COOPER-HEWITTsche Lampe hat bei gewöhnlicher Belastung und 110 Volt Spannung einen Stromverbrauch von 200 Watt. Doch brennt sie auch bei niedrigerer Stromstärke. Für jeden Stromverbrauch ist die Temperatur konstant, und die Intensität des emittierten Lichts kann für verschiedene Wellenlängen bestimmt werden. Dies geschah für die Wellenlängen 578, 546 und 492 $\mu\mu$. Es ergab sich bei der Veränderung der Belastung von 200 auf 99 Watt eine Abnahme der relativen Intensitäten dieser Linien von 1 auf die Werte, bezw. 0,341, 0,398 und 0,449. Die Strahlungsintensität wächst also auffallenderweise um so rascher, je länger die Welle ist. Hg-Dampf verhält sich also umgekehrt wie feste Körper, möglicherweise deswegen, weil er bei geringerer Belastung eine kleinere M. hat und deswegen relativ heifser ist.

Ferner wurden die Intensitäten von 6 Wellenlängen zwischen 459 und 760 $\mu\mu$ bei einer *Kohlenfadenlampe* (16 Kerzen), einer *Tantal-* (25 Kerzen) und einer *Nernstlampe* (30 Kerzen) gemessen, und zwar bei Spannungen von 120—82 Volt. Die Resultate sind tabellarisch wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 81 bis 83. [8/1.*].) SACKUR.

Wilh. Bahrdt, *Messung des linearen Ausdehnungskoeffizienten.* Diesen bestimmt Vf., indem er die Bewegung des freien Endes, z. B. eines Cu-Stabes, den er in eine Glasröhre gesteckt gleichmäfsig zu erwärmen sucht, mittels Mikrometer u. Mk. mifst. Die so erhaltenen Werte sind noch etwas zu niedrig. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 17—18. Jan. Grofs-Lichterfelde bei Berlin.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Leidenfrostsche Tropfen auf Aluminium.* LEIDENFROSTsche Tropfen lassen sich besonders gut auf einem schwach muldenartig gekrümmten Aluminiumblechstück von etwas über Handgröfse zeigen, nachdem man es durch eine 6—8 cm hohe Bunsenflamme unter der Mitte erhitzt hat. Ohne weitere Wärmezufuhr kann man der Reihe nach Tropfen aus W., A. u. Ä. bilden. Um zu zeigen, dafs Oberflächenreinheit Bedingung des Experimentes ist, kann man einen Strich mit Kochsalzlsg. ziehen, mit dem in Berührung gebracht der Tropfen jedesmal lebhaft aufzischt. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 29—30. Jan. Dresden.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Ein Zündmittel für Phosphor unter einer Glocke.* Die Entzündung von Phosphor erfolgt in 20 Sekunden bei Berührung mit einem Aluminiumstreifen, den man dadurch amalgamiert hat, dafs man ihn zuerst in mäfsig starke Kalilauge bis zu lebhafter H_2-Entw. und darauf für $^1/_2$ Minuten in eine Lsg. von $^4/_5$ Brennspiritus und $^1/_5$ konz. Sublimatlsg. tauchte. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **19**. 30. Jan. Dresden.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Lucien Graux, *Direkte Proportionalität zwischen der Gefrierpunktserniedrigung eines Mineralwassers aus der Klasse der Dicarbonatwässer und dem Gehalte dieses Wassers an anhydrischem Salz und Monocarbonat.* Das W. von Châtel-Guyon hat einen Gefrierpunkt von —0,338°; sein Gehalt wird zu 8,3986 g Dicarbonat angegeben. Eine isotonische Lsg. hat aber einen Gefrierpunkt von —0,560°. Berechnet man jedoch den Gehalt des W. als Na_2CO_3, so erhält man 5,832 g, eine Zahl, welche mit dem gefundenen Gefrierpunkt —0,338° gut übereinstimmt. Ähn-

lich ist es bei anderen WW., ferner bei den reinen Lsgg. Eine $^1/_{10}$-n. Lsg. von Na_2CO_3 hat nämlich einen Gefrierpunkt —0,455°, eine $^1/_{10}$-n. Lsg. von $NaHCO_3$ von —0,389°, eine $^1/_{20}$-n. Lsg. von Na_2CO_3 hat aber den Gefrierpunkt —0,356°, d. h. denselben wie eine $^1/_{10}$-n. Lsg. von $NaHCO_3$ (!). Daraus folgt, daſs in der Lsg. von Dicarbonat die sogenannte „halb gebundene Kohlensäure“ nicht osmotisch wirksam ist, sie ist also für die Kryoskopie als völlig frei anzunehmen. Es existiert also eine direkte Proportionalität zwischen dem Gefrierpunkt eines dicarbonathaltigen W. und seinem Gehalt an Monocarbonat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 166—67. [15/1.*].) SACKUR.

A. Leduc, *Über die Dichte des Eises.* Ältere Bestst. hatten für die D. des Eises bei 0° im Mittel 0,9177 ergeben; dann hatte BUNSEN den Wert 0,91674 gefunden, und zwar mit Eis, welches völlig durchsichtig und frei von Blasen war. Nach dem von ihm angegebenen Verf. hat Vf. jedoch kein ganz klares Eis erhalten können; er erhielt die D. 0,91725, welche jedoch infolge der Lufteinschlüsse noch zu klein ist. Bei wiederholten Verss., möglichst gasfreies Eis herzustellen, erhielt er als höchsten Wert 0,91752. Derselbe kann sich von der D. des reinen Eises um nicht mehr als eine Einheit in der 4. Decimale unterscheiden, so daſs als der wahrscheinlichste Wert die Zahl 0,9176 zu betrachten ist.

Aus diesen Verss. ergibt sich, daſs man durch Kochen W. nicht gasfrei machen kann, und daſs die gewöhnliche Analyse gel. Gase nicht genau ist. Die Differenz des BUNSENschen Wertes von dem vom Vf. gefundenen macht es wahrscheinlich, daſs W., welches längere Zeit gekocht wird, noch 1 ccm Gas im Liter enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 149—51. [15/1.*].) SACKUR.

Alexander Smith und **Willis B. Holmes**, *Über den amorphen Schwefel. III. Über das Wesen des amorphen Schwefels und die Einflüsse fremder Körper auf die Vorgänge bei der Unterkühlung geschmolzenen Schwefels.* (Z. f. physik. Ch. **54**. 257—93. — C. **1905**. II. 949.) ALEXANDER.

Camillo Carpini, *Über den photoelektrischen Effekt beim Selen.* Bei der Temperatur der fl. Luft besteht der photoelektrische Effekt ebenfalls, aber abgeschwächt; daher ist die B. von Selenverbb. durch die Einw. des Lichts wenig wahrscheinlich. Vf. mißt die Widerstände von Se-Präparaten im Dunkeln und im Lichte einer Hefnerlampe zwischen 0 und 100°. Das Se wird bei 220° auf eine Schiefertafel aufgetragen, mit 2 dünnen Cu-Drähten versehen und lange auf 190° gehalten. Bei ca. 8° ist der photoelektrische Effekt 0,32, bei 96° 0,07; Temperaturkoeffizient 0,003 pro Grad; bei einem anderen Präparat 0,247 und 0,07, also 0,002 pro Grad. Vf. mißt den Widerstand in seiner Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität und findet, wie vorauszusehen, beim Ansteigen und Absteigen der Helligkeit verschiedene Werte, weil die Rückverwandlung im Dunkeln langsam ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 667—73. [17/12.* 1905.].) W. A. ROTH-Berlin.

A. Gutbier, *Das Atomgewicht des Tellurs.* In der Einleitung wird eine Zusammenstellung sämtlicher At.-Gew.-Bestst. des Te mit Literaturhinweisen gegeben. Über die folgenden Abschnitte vgl. LIEBIGs Ann. **342**. 266—82; C. **1905**. II. 1712. Zum Schluſs folgen einige Bemerkungen zu der Arbeit K. B. HEBERLEINs über den gleichen Gegenstand, durch die auf die Fehlerquellen einiges Licht geworfen werden soll, welche den niedrigeren Wert des At.-Gew. nach letzterem Vf. veranlaſst haben könnten. In demselben Abschnitt wird eine Unters. **B. Gossners** über die schon von STAUDENMEYER beobachtete zweite Tellursäuremodifikation, welche HEBERLEIN nicht erhalten konnte, mitgeteilt. α-Modifikation von D. 3,035 scheidet

sich aus einer Lsg. der S. in h. HNO_3 neben β-Modifikation mit wachsender Konzentration in zunehmendem Maſse, zuletzt allein ab. Kubisch, einfach brechende Oktaeder. β-Modifikation D. 3,071 aus warmer HNO_3 in klaren Kristallen, monoklin-prismatisch a : b : c = 0,6104 : 1 : 0,5206; β = 104° 30′. Umwandlung der α-Form in β wurde beobachtet, das Umgekehrte nicht. (Sonderabdruck a. d. Sitzungsber. d. Physik.-Mediz. Societ. in Erlangen **37**. 270—311. Jan.) MEUSSER.

Rud. Fabinyi, *Über die Eigenschaftsänderungen der Elemente, speziell des Chlors.* Bei der Darst. gewisser anorganischer und organischer Präparate kann die Reihenfolge der aufeinander einwirkenden Ingredienzien die Eigenschaften der resultierenden Körper verändern; das gilt auch von Elementen. Vf. teilt die in Gemeinschaft mit **Ludwig Förster** gefundenen Beobachtungen beim Chlor mit. Die Vff. lassen einmal H_2SO_4 zu einem Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ u. NaCl tropfen (Chlor I), ein zweites Mal eine Lsg. von NaCl in ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (Chlor II). Das Chlor wird gewaschen und in W. gel. Chlor I ist hellgrünlichgelb, das Chlorwasser hellgrün; Chlor II ist tiefgelblichgrün, das Chlorwasser hat einen dunkelgrünen Ton. Die Versuchsanordnung ist in bezug auf Temperatur und Apparatur beide Male identisch. Die gesättigte Lsg. von Chlor II enthält etwas weniger Cl als die von Chlor I. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Chlorwasser I und II in HCl wird bestimmt und um ca. 10% verschieden gefunden. Chlor II wandelt sich im Sonnen- und Auerlicht stets schneller um. Es wird geprüft, ob Chlor II etwa Chromylchlorid enthält; doch wird Cr nur in den Waschflaschen, nicht im Chlorwasser gefunden. Die Verschiedenheit kann nur durch die verschiedenen intramolekularen Gleichgewichtszustände erklärt werden, die bestehen, wenn einmal $A + B$ auf C, ein zweites Mal $A + C$ auf B einwirken, oder durch Annahme subatomarer Verschiedenheiten, die durch die bei der verschiedenen Massenwrkg. verschiedene Ablösung von Elektronen von der Materie der Chloratome bedingt ist. Man muſs prüfen, ob auch bei der Darst. von Cl_2 radioaktive Erscheinungen auftreten. (Physikalische Ztschr. **7**. 63—68. 15/1. 1906. [23/10. 1905.] Klausenburg.) W. A. ROTH-Berlin.

A. H. Richards, *Die Existenz von bromiger Säure* ($HBrO_2$). Aus seinen Verss. zieht Vf. den Schluſs, daſs bromige S. existenzfähig ist und bei Zusatz eines Überschusses von Bromwasser zu einer kons. $AgNO_3$-Lsg. gebildet wird. Zuerst entsteht dabei wahrscheinlich unterbromige S., die von dem überschüssigen Br zu bromiger S. oxydiert wird.

$$Br_2 + AgNO_3 + H_2O = HBrO + AgBr + HNO_3$$
$$2AgNO_3 + HBrO + Br_2 + H_2O = HBrO_2 + 2AgBr + 2HNO_3.$$

(J. Soc. Chem. Ind. **25**. 4—5. 15/1. 1906. [24/11.* 1905.] Lab. of the Telluride Mill, at Colorado Springs, Colo.) LEIMBACH.

Wilhelm Traube und **Arthur Biltz**, *Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd.* Die Vff. hatten nach früheren Verss. den Schluſs gezogen, daſs bei der anodischen Oxydation des Nitrits das anwesende Kupferoxydammoniak die Rolle eines Katalysators spiele (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3130; C. **1905**. I. 851). MÜLLER u. SPITZER stellten in einer späteren Veröffentlichung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 778; C. **1905**. I. 851 u. 1127) diese Wrkg. des Kupferoxydammoniaks in Abrede, sie behaupteten, der schnellere oder langsamere Verlauf der Oxydation sei nur abhängig von dem schwächeren oder stärkeren Gehalt der Lsg. an Alkali. Die Vff. versuchten, die strittige Frage durch direkte, zumeist Parallelverss., mit und

ohne die Cu-Verb., zur Entscheidung zu bringen. Die Versuchsergebnisse sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Aus ihnen geht hervor, daſs ohne Ausnahme in derjenigen zweier im übrigen gleich zusammengesetzten und behandelten Lsgg. die reichlichere Oxydation des salpetrigsauren Salzes erfolgt, in der eine geringe Menge Cu gel. ist. Der zur Oxydation des Nitrits verwandte Stromanteil ist nicht sehr groſs, wahrscheinlich weil reichlich elektrolytische Nitritbildung daneben erfolgt. Wird bei sonst gleich bleibenden Bedingungen der Gehalt an NH_3 herabgesetzt, so wächst der zur Oxydation des Nitrits verwandte Stromanteil in der Cu enthaltenden Fll. erheblich. Die Vff. schlieſsen, daſs gel. Cu auf die Oxydation des Nitrits in Lsgg., welche freies, fixes Alkali und NH_3 enthalten, beschleunigend wirkt. Auch in schwach NaOH-haltigen Lsgg. wird durch Cu eine Beschleunigung erreicht. In NH_3-haltigen $NaNO_2$-Lsgg. geht die Oxydation an einer Fe-Anode auch bei Abwesenheit von Cu rasch von statten. Letzteres hat hierbei kaum beschleunigenden Einfluſs. Daher ist die früher als allgemein gültig angenommene Feststellung dahin abzuändern, daſs Cu nur dann beschleunigend wirkt, wenn die Konzentration der HO' noch nicht unter einen bestimmten Wert gesunken ist. Ferner ergibt sich, daſs auch in stark NaOH-haltigen Lsgg. ein nicht ganz unerheblicher Betrag des Stromes zur Oxydation des Nitrits verbraucht wird, sobald dessen Gehalt groſs geworden ist. Die rascheste Steigerung des Nitrits tritt dann ein, wenn in stark Na-alkalischer u. Cu-haltiger Lsg. viel NH_3 neben wenig Nitrit vorhanden ist.

Die Vff. wenden sich sodann gegen eine Auffassung von SPITZER u. MÜLLER, nach der sie es für unmöglich gehalten hätten, bei der von ihnen gefundenen Methode der elektrolytischen Oxydation des NH_3 hoch kons. Nitritlsgg. herzustellen. Sie verweisen dafür auf frühere Verss. u. auf eine Mitteilung SCHÖNEWALDs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1828).

Die vorläufigen Ergebnisse sind folgende: Um NH_3 anodisch zu oxydieren, ist neben Cu die Ggw. eines freien, fixen Alkalis oder einer alkalischen Erde notwendig; hierdurch wird möglich, hoch kons. Nitritlsgg. neben geringer Nitratbildung zu erhalten. Bei steigendem Nitritgehalt wird auch in Ggw. von viel fixem Alkali ein erheblicher Stromanteil zur Oxydation des Nitrits verbraucht. Schlieſslich tritt möglicherweise ein Gleichgewicht zwischen Nitrit- und Nitratbildung ein. Cu wirkt bei Oxydation von Nitrit zu Nitrat als Katalysator, besonders solange gewisse Mengen freies Alkali vorhanden sind. Die Cu-Menge kann relativ klein sein.

Bei den Verss. mit Cu konnten die Vff. auf Fe- und Pt-Anoden die Abscheidung eines schwarzen Nd. beobachten, dessen Natur noch nicht festgestellt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 166—78. 27/1. 1906. [30/12. 1905.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Otto Ruff u. **Hugo Graf**, *Über das Arsenpentafluorid.* In Fortsetzung ihrer Unterss. über die Fluoride haben die Vff. das *Arsenpentafluorid* gewonnen, für dessen Existenz bereits MOISSAN („Le Fluor", S. 136) bei der Einw. von F auf AsF_3 Anzeichen beobachtet hatte. — Bei der Einw. von 1 Mol. Antimonpentafluorid auf $^1/_2$—1 Mol. Arsentrifluorid scheidet sich unterhalb 30° eine kristallinische, weiſse Substanz aus; es bildet sich hierbei kein AsF_5. Gibt man zu einer solchen Mischung Brom, so erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung:

$$2SbF_5 + AsF_3 + Br_2 = 2SbF_4Br + AsF_5.$$

Zur Darst. des AsF_5 kühlt man ein Gemisch von $^2/_{10}$ g-Mol. SbF_5 u. $^1/_{10}$ g-Mol. AsF_3 auf —20° ab, fügt $^1/_4$ g-Mol. gekühltes Brom hinzu, läſst das Gemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen und erhitzt schlieſslich $^1/_2$ Stde. auf 55°. Das AsF_5 dest. hierbei in eine mit fl. Luft gekühlte Vorlage. — Das *Arsenpentafluorid*

ist ein farbloses Gas, verdichtet sich bei —53° zu einer schwach gelblichen Fl. u. erstarrt bei —80° zu einer fast farblosen M.; ist in W. u. Alkalien unter Wärmeentw. l.; bildet an der Luft dichte, weiße Nebel. Es greift trocknes Glas in der Kälte nicht an; die geringsten Mengen Feuchtigkeit oder HF veranlassen jedoch eine lebhafte Rk.; beim Erwärmen wirkt es auf Glas unter B. von SiF_4 u. As_2O_5 ein. — Si reagiert erst bei starkem Erwärmen unter Abscheidung von As und B. von SiF_4. — Bei der Einw. von AsF_5 auf S in der Kälte bildet sich eine schwarze, klebrige M., die intensiv nach Schwefelchlorür oder -bromür riecht. Der Geruch, vielleicht von Schwefelfluorür herrührend, verliert sich an der Luft, wobei der unveränderte S zurückbleibt. — Trockner P wird nur wenig unter B. von PF_3 angegriffen. J reagiert leicht in der Kälte. Auf Cu, Zn, Fe, Wi, Pb u. Hg wirkt das Gas beim Erwärmen unter B. von As und Fluoriden ein. W zeigt keine Rk. — In fl. AsF_3 löst sich das AsF_5 unter Wärmeentw.; durch Erwärmen wird es wieder ausgetrieben; es ist in A., Ä. und Bzl. unter Wärmeentw. l.; gibt mit Terpentinöldämpfen starke Rußentw. — Trocknes Papier und Zucker werden von AsF_5 nicht verändert, feucht rasch verkohlt. Paraffin und Wachs werden allmählich unter Schwärzung angegriffen. — Die Dichte des Gases wurde zu 5,952—5,976 (ber. 5,881), das Molekulargewicht zu 172,3—173 (ber. 170,25) bestimmt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 67—71. 27/1. 1906. [18/12. 1905.] Danzig. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

H. Pélabon, *Über die Gemische von Antimon und Tellur und von Antimon und Selen. Kryoskopische Konstante des Antimons.* Tellur verbindet sich in der Hitze direkt mit Antimon in der Weise, daß Antimontellurid gemischt mit überschüssigem Te oder Sb entsteht. Diese Gemische schm. bei Temperaturen, welche 620° nicht übersteigen, und liefern dabei homogene Fll., welche im Gegensatz zum Antimonsulfidgemisch (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 277; C. **1904**. I. 708) sich nicht in zwei Schichten trennen. Vf. hat die EE. dieser Fll. studiert und, indem er den Prozentgehalt des Gemisches an Te als Abszisse, die Temperatur der beginnenden Erstarrung als Ordinate eintrug, eine Schmelzbarkeitslinie von der Form eines W erhalten. Das Maximum der Erstarrungstemperatur ist der F. der Verb. Sb_2Te_3, das eine Minimum steht in Beziehung zum Gemisch Sb_5Te_3, das andere bildet den der Verb. $SbTe_{10}$ entsprechenden eutektischen Punkt.

Geschmolzenes Antimonselenid mischt sich ebenfalls mit geschmolzenem Sb, bezw. Se zu einer homogenen Fl. Dennoch verhalten sich diese Fll., solange sich deren Se-Gehalt zwischen 11 und 39% bewegt, so, als ob sie aus zwei getrennten Schichten bestünden; der eine Teil erstarrt bei 566°, der andere bei 518°. Außerhalb dieser Se-Grenzen existiert ein Maximum der Erstarrungstemperatur, welches dem F. der Verb. Sb_2Se_3 entspricht. Die Gemische dieses Selenids mit überschüssigem Se bilden eine aus 2 Geraden zus. Schmelzbarkeitslinie; die beiden Geraden sind durch ein Kurvenstück miteinander verbunden, welches einem Gemisch Sb_2Se_7 entspricht. Ein weiterer Winkel der Schmelzbarkeitslinie fällt mit einem Gemisch SbSe zusammen. — Die kryoskopische Konstante des Sb bestimmte Vf. zu 1240. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 207—10. [22/1.*].)

DÜSTERBEHN.

John Clark Thomlinson, *Die thermochemischen Verhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.* Aus den thermochemischen Bildungswärmen von Methan und Äthan, 21,750, resp. 28,560 kal., berechnet Vf. die Verbindungswärme des C = —8,130 und die des H = 7,470 kal. unter der Annahme, daß die Verbindungswärme von C und H in beiden Verbb. die gleiche ist. Mit diesen Zahlen ist die Verbindungswärme für Propan berechnet = 35,37, gefunden = 35,11. Berechnet man mit dem Werte für H den Wert für C in Äthylen und Acetylen, so erhält man —16,300 für C= und —31,560 für C≡ unter der wahrscheinlichen Annahme,

dafs H dieselbe Verbindungswärme in gesättigten und ungesättigten Verbb. hat. Aus den thermochemischen Gleichungen für CO und CO_2 erhält Vf. für C= —27,610 kal. Mit diesen Werten wird abgeleitet, dafs C in den Verbb. Äthylen u. Acetylen als 2-, resp. 3-wertig angesehen werden kann, u. dafs für Bzl. die Formel mit centralen Bindungen die wahrscheinlichste ist. Aus der thermochemischen Gleichung für B. von CO_2 wird unter Annahme von 4-wertigem C die Verbindungswärme des O= 52,545 berechnet, woraus sich die Bildungswärme für W. = 67,485 gegen 59,133 (gefunden) ergibt. Immerhin hält Vf. die Übereinstimmung für derart, dafs seinem Verf. nicht jede Berechtigung abzusprechen ist. Zur Unterstützung zieht er noch andere Beispiele heran und zeigt, dafs der Wert für O gebunden nach —O—O— = 22,185 ist, während er experimentell bei der B. des O_2 gleich 23,060 gefunden wurde. Wenn auch diese Berechnungen und Überlegungen nicht richtig sind, so können sie immerhin zur Lsg. der Probleme der Thermochemie von Nutzen sein. (Chem. News **93**. 37—38. 26/1. Dunelm.) MEUSSER.

F. Mylius und **E. Groschuff**, *α- und β-Kieselsäure in Lösung*. (Vgl. MYLIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2208; **36**. 775; GROSCHUFF, Z. f. anorg. Ch. **47**. 349; C. **1901**. II. 456; **1903**. I. 807 und S. 9; ROSENHEIM, BERTHEIM, Z. f. anorg. Ch. **34**. 434; C. **1903**. I. 952.) Durch Dialyse gewonnene (kolloidale) Kieselsäure wird durch *Eiweifslösung* gefällt (vgl. GRAHAM, LIEBIGS Ann. **121**. 36); der schleimigweifse Nd. enthält beide Stoffe, ist in W. schwer, in Kochsalzlsg. noch weniger, in stärkeren SS. oder Alkalien ll. — Zu ihren hauptsächlichen Verss. verwendeten die Vff. eine Lsg. des ein wenig Kalk, Tonerde und Eisen enthaltenden *Natriumdisilikates* $Na_2Si_2O_5$ (nach KOHLRAUSCH, Z. f. physik. Ch. **12**. 773; C. **94**. I. 372; vgl. auch HANTZSCH, Z. f. anorg. Ch. **30**. 295; C. **1902**. I. 1192, der Hauptbestandteil des gel. Wasserglases; es hinterbleibt beim Verdunsten der wss. Lsg. als wasserreiche, amorphe Substanz), die in 100 ccm 2 g SiO_2 enthielt und durch eine HCl neutralisiert wurde, von welcher das gleiche Volumen genügte, um bei 0° in zugleich anwesendem Methylorange den Farbenumschlag von Gelb nach Rosa zu bewirken. Die Neutralität wird nicht verschoben, ob man die alkal. zur sauren Fl. fügt oder umgekehrt, wohl aber mit der Änderung der Temperatur und der Konzentration (vgl. BILLITZER, Z. f. physik. Ch. **51**. 150; C. **1905**. I. 981). — Bringt man äquivalente Mengen dieser Kieselsäurelsg., die auch aus Siliciumchlorid und NaOH entsteht, bei 0° schnell mit der HCl-Lsg. zusammen, so entsteht

$$(Na_2Si_2O_5 + 2HCl = 2NaCl + 2SiO_2)$$

eine Lsg. (*A*) von einem Gehalt von 0,97 % NaCl u. 1 % freier Kieselsäure, welche bei 0° und 18° durch Eiweifs nicht getrübt wird, und deren Kieselsäure (*α-Kieselsäure*) durch Membranen diffundiert; bei stundenlangem Erwärmen oder tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur oder bei 0° der Lsg. *A* geht die α-Kieselsäure in die eiweifsfällende *β-Kieselsäure* über (auch Methylenblau zeigt diese Umwandlung an). β-Kieselsäure wird auch durch NaOH, KOH, LiOH etc. gefällt, Lsg. *A* bleibt damit mischbar; der in der überschüssigen Lauge suspendierte Nd. der β-Form löst sich allmählich auf, indem unter Erweiterung der Kapazität für das Natrium die komplexen Silikatmoleküle wiederum geteilt werden. (Die Bezeichnung α und β soll nicht chemische Individuen, sondern Molekülgattungen ausdrücken, welche leicht mehrere Arten umfassen können.) Die komplexen Moleküle der Kieselsäure sind, im Gegensatz zur Phosphorsäure und Tellursäure, die beständigen; eine Lsg. der α-Kieselsäure entsteht nur aus einem sehr wasserhaltigen Kieselsäurederivat, sonst entsteht nur die polymolekulare, schwer l. Form (vgl. auch TSCHERMAK, Z. f. physik. Ch. **53**. 349; C. **1905**. II. 1408); der scheinbar indifferente Charakter der α-Kieselsäure beruht daher auf der chemischen Vereinigung mit grofsen Mengen von W., die teils aus dem Kristallwasser ihrer Salze stammen.

Bei nicht sofortiger Durchmischung der alkal. Lsg. mit der S. entsteht von vornherein nur β-Kieselsäure; der Übergang der α- in die β-Form wird durch Prodd. der unvollständigen Neutralisation ($^1/_{10}$ Vol. der Natriumsilikatlsg. und Erwärmen auf ca. 50°, dann Vollendung der Neutralisation mit HCl) beschleunigt. Dabei entstehen intermediär saure Na-Silikate (von alkal. Rk.), die durch freiwilligen Verlust von W. in Polysilikate umgebildet werden, aus welchen dann HCl nur die Polykieselsäure frei macht. Stark beschleunigt wird der Übergang auch, wenn man Siliciumchlorid in Unterbrechungen mit Alkali neutralisiert (vgl. auch FLEMMING, Z. f. physik. Ch. **41**. 427; C. **1902**. II. 727). Bei diesen Übergängen der α- in die β-Form ändert sich das physikalische Verhalten der Lsgg. stark; der Gefrierpunkt steigt bei einer 1 % SiO_2 enthaltenden Lsg. allmählich um 0,118° = 18,2 % des Anfangswertes, entsprechend einem Molekulargewicht von 155, so daſs das Mol.-Gew. der α-Kieselsäure höher als 60,4 (SiO_2), aber verhältnismäſsig gering ist, während β-Kieselsäure nach SABANEJEW (C. **91**. I. 11) ca. 778·60,4 ist; zwischen einfach molekularer und kolloidaler Kieselsäure existieren wahrscheinlich zahlreiche Molekülarten (in Vereinigung mit W.), welche zum Teil gegen Eiweiſs indifferent sind, zum Teil zur β-Form gehören; aus letzteren kann gewöhnlich noch etwas Kieselsäure herausdialysiert werden. Die Abscheidung l., kristallisierter Hydrate der Kieselsäure ist den Vff. nicht gelungen; sie erhielten beim Ausfrieren NaCl, bei —23° ein Kryohydrat, aus dem jedoch keine feste oder viskose Kieselsäure entstand. — Die Best. der elektrischen Leitfähigkeit durch **Grüneisen**, welche wegen der vorhandenen NaCl-Lsg. sehr exakt sein muſste, ergab für die Lsg. *A* bei 16,3° eine Änderung von 14032 $k \cdot 10^6$ [Ohm^{-1} cm^{-1}] zu 14088 $k \cdot 10^6$ [Ohm^{-1} cm^{-1}]; beide Proben zeigten vom 2. Tag an Eiweiſsrk.

Die Lsgg. der *Alkalisilikate* vom Typus R_4SiO_4, R_2SiO_3 und $R_2Si_2O_5$, welche man sich weitgehend hydrolysiert denkt, enthalten die in ihnen etwa vorhandene Kieselsäure ausschlieſslich in der α-Form, technische *Wasserglaslösung* enthält daneben auch die β-Form; ebenso führt die Vereinigung des *Siliciumchlorids* mit k. W. zu einer Lsg., welche, so weit man in ihr hydrolytisch frei gewordene Kieselsäure annehmen darf, α-Form enthält; nach einiger Zeit stellt sich aber (bei der Neutralisation) Fällbarkeit durch Eiweiſs und durch NaOH ein, u. endlich scheidet sich gelatinöse Kieselsäure ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 116—25. 27/1. 1906. [9/12.* 1905.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) BLOCH.

J. Y. Buchanan, *Eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts löslicher Salze durch Verdrängung in ihrer eigenen Mutterlauge und ihre Anwendung für den Fall der Alkalihaloide.* (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 25—40. Jan. — C. **1905**. I. 1454.) POSNER.

A. Gawalowski, *Aluminium carbonicum.* (Vgl. Pharm. Post **38**. 405; C. **1905**. II. 743.) Das entstehende *Aluminiumcarbonat* hat, je nach dem angewendeten Gasdruck, verschiedene Zus. und verschiedene Eigenschaften. Bei 1 Atmosphäre entsteht ein Aluminat mit 8—9 % CO_2 und 40—45 % Al_2O_3, bei 8 Atmosphären ein in W. klar l. Polycarbonat, welches nach Aufheben des Druckes CO_2 entwickelt u. gleichzeitig ein Carbonat wie oben ausscheidet; das Filtrat hiervon enthält ein wasserlösliches Aluminiumcarbonat, das beim Anwärmen auf 25—30° oder nach längerem Stehen ein erdiges Carbonat mit 2—3 % CO_2 und ca. 50 % Al_2O_3 abscheidet. Dieses ist, wie das mit 8—9 % CO_2, kreidigweiſs, beide sind leicht pulverisierbar, geschmacklos und in k. Essigsäure unl., in warmer l. unter Entw. von CO_2 u. unter B. von sehr reinem Aluminiumacetat; sind auch l. in Mineralsäuren. (Pharm. Post **38**. 756—57. 24/12. 1905.) BLOCH.

G. Urbain, *Über die kathodische Phosphoreszenz des Europiums.* Vf. hat die kathodische Phosphoreszenz studiert, welche das Europium durch eine verschieden starke Verdünnung mit den Oxyden erregt. Die hauptsächlichsten Resultate dieser Unters. sind folgende. Reines Europiumoxyd phosphoresziert unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen nicht. Mit 99 Teilen CaO verd. zeigen die verschiedenen Fraktionen der reinen Erde die gleiche rote Phosphoreszenz. Die zwischen dem reinen Europium und dem reinen Gadolinium liegenden Fraktionen phosphoreszieren ohne weitere Verdünnung; das Europiumoxyd wirkt hier als Erreger, das Gadoliniumoxyd als Verdünnungsmittel. Die den europiumreichen Erden eigene rote Phosphoreszenz wird bei den folgenden Fraktionen rosafarben, ohne an Glanz zu verlieren, und geht dann bei den näheren reinen Gadoliniumerden immer mehr in Weifs über, gleichzeitig an Leuchtkraft abnehmend. Die Spektren dieser aufeinander folgenden Fraktionen zeigen graduelle Verschiedenheiten, geradeso, als ob das Europium ein Gemisch von wenigstens zwei phosphoreszierenden Erden sei, welche sich bereits zu trennen beginnen. Es fragte sich nun, ob dieselben Verschiedenheiten des Spektrums auch von dem gleichen Europium in seinen verschiedenen Verdünnungen hervorgerufen werden. Die Unters. ergab, dafs trotz des Aussehens des Spektrums der zwischen dem reinen Europium und Gadolinium liegenden Fraktionen das Europium sich nicht notwendigerweise in einer Spaltung befinden mufs. Es sind indessen neue Unterss. notwendig, um entscheiden zu können, ob das Europium ein Gemisch von zwei verschiedenen phosphoreszierenden Elementen ist, oder ob die Verschiedenheiten im Spektrum des Europiums bei seinen verschiedenen Verdünnungsstadien auf eine rein physikalische Ursache zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 205—7. [22/1.*].) DÜSTERBEHN.

F. Haber und **F. Goldschmidt**, *Der anodische Angriff des Eisens durch vagabundierende Ströme im Erdreich und die Passivität des Eisens. Vagabundierende Ströme* entstehen dadurch, dafs ein Teil des negativen Betriebsstromes der Strafsenbahnen durch die Erde statt durch die Schienen zur Centrale zurückfliefst. Liegen in der Erde eiserne Rohrstränge (Wasser- und Gasleitung), so können diese als Mittelleiter wirken und in der Nähe der Centrale anodisch polarisiert werden. In diesem Gebiete der anodischen Polarisation sind nicht unbeträchtliche Angriffe beobachtet worden; das Eisen scheint dem Auge wenig verändert, ist aber in eine weiche, schneidbare M. übergegangen. Si u. P des Eisens sind zu den betreffenden SS. oxydiert und bilden entsprechende Eisenoxydulsalze, während die Hauptmasse des Fe weggefressen ist (cf. FREUND, Z. f. angew. Ch. **1904**. 45; C. **1904**. I. 484). Ob das Fe durch ev. auftretende Erdströme angegriffen wird, hängt davon ab, ob es sich im aktiven oder passiven Zustande befindet. Bisher fehlte es an Mitteln, die Richtung und Stärke der Erdströme zu messen. Das Spannungsgefälle einer beliebigen Stelle des Erdreiches gegen eine Rohrleitung mifst man zweckmäfsig mit einer unpolarisierbaren „Tast"elektrode, bestehend aus einem Zinkstab, der von einer Paste aus $ZnSO_4$ und gesättigter Lsg. umgeben und in einem mit Tonplatte verschlossenen Glasrohr eingebettet ist, die Stärke des Erdstromes mit einem „Erdcoulometer". Letzteres besteht aus 2 verbundenen Cu- oder Ag-Platten, die ebenfalls von einer Paste aus Cu- oder Ag-Salz umhüllt sind. Isoliert man die beiden Platten voneinander, so kann man die Stärke des Erdstromes auch direkt mit einem Milliampèremeter bestimmen. Der anodische Angriff des Eisens erfolgt unter denselben Bedingungen wie sein Rosten an der Luft. Wie MUGDAN festgestellt hat (Z. f. Elektroch. **9**. 442; C. **1903**. II. 94), wirken z. B. Chloride und freie CO_2 rostfördernd, Nitrate und freies Alkali rosthemmend. Der Angriff des Fe hängt nur von der Beschaffenheit des Elektrolyten an der Anode ab; ein unterer Schwellenwert für die Spannung, bei dem der Angriff einsetzt, existiert in dem System

Fe | Elektrolyt | Fe nicht. Passives Fe wird in Carbonatlsg. während der Dauer der Elektrolyse aktiv, weil die an der Anode abgeschiedenen CO_3''-Ionen Dicarbonat und freie CO_2 bilden; nur die Diffusion, die jedoch im Erdreich eine geringe Rolle spielt, wirkt diesem Vorgange entgegen. Es wurden die Potentiale von verschiedenen Fe-Stücken in solchen Lagg., wie in chloridhaltigen Alkalilagg., bei anodischer Polarisation gegen eine Decinormalelektrode mit dem Kompensationsverf. gemessen und je nach den Umständen alle möglichen Werte zwischen dem aktiven und dem passiven Potential gefunden.

Die Erscheinungen machen es wahrscheinlich, daſs die Passivität des Fe auf der B. einer Oxydhaut beruht. Die Ggw. einer Flüssigkeitshaut aus CO_2-reicher Dicarbonat- oder aus Chloridlsg. erlaubt dem Fe, als ll. Salz in Lsg. zu gehen; anderenfalls bildet sich ein unl. Oxyd. Nach den Verss. von FINKELSTEIN muſs diesem metallische Leitfähigkeit zukommen (Z. f. physik. Ch. **39**. 91; C. **1901**. II. 1331). Diese Eigenschaft kommt, wie eingehende Verss. zeigen, z. B. dem nach HABER u. KAUFMANN (Z. f. Elektroch. **7**. 738; C. **1901**. II. 266) dargestellten Fe_3O_{11} zu; es ist jedoch nicht bewiesen, daſs gerade dieses Oxyd bei der Passivierung entsteht. Die Oxydhaut ist eine rissige, und das Auftreten beweglicher Poren verursacht das Schwanken des Potentials zwischen dem aktiven und vollständig passiven Werte. Daſs eine mit Poren versehene Haut eines edlen Metalles das Potential eines unedlen, je nach der Gröſse der Poren, um alle möglichen Werte bis auf den Potentialwert des edlen Metalles herabdrücken kann, wird experimentell bewiesen durch Potentialmessungen an einem Stahlblech, das elektrolytisch mit verschieden dicken Cu-Schichten überzogen wurde, ferner an einem sehr dünnen, rissigen Pt-Blech, dessen eine Seite elektrolytisch mit Zn überzogen, während die andere mittels eines Tropfens $ZnSO_4$-Lsg. mit einer Decimalelektrode verbunden wurde. Beim Stehen an der Luft können sich die Risse vergröſsern, wie schon von PLANTÉ an mit PbO_2 überzogenen Pb-Platten gezeigt worden ist. Das passive, mit einer Oxydhaut versehene Eisen stellt mit Sauerstoff ein heterogenes, nicht stabiles System dar, welches sich nur langsam in ein stabiles umwandeln, d. h. auflösen, kann. Daher steht diese Erklärung im Gegensatz zu der von MUTHMANN und FRAUNBERGER geäuſserten (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. **34**. 201; C. **1904**. II. 972).

Zum Schluſs werden noch eine Anzahl Messungen von vagabundierenden Strömen mitgeteilt, die mit der eingangs beschriebener Tastelektrode in den Straſsen von Straſsburg, wo beträchtliche Beschädigungen des Röhrensystems stattgefunden haben, vorgenommen wurden. Dieselbe zeigen die Brauchbarkeit der Methode; die untersuchten Rohre besaſsen teils aktive, teils nach der passiven Seite verschobene Potentiale. Eine Gefährdung der Rohre scheint, infolge der geringen Leitfähigkeit der Erde, nicht vorzuliegen, wenn zwischen Rohr u. Schiene ein Spannungsgefälle von 1 Volt u. weniger liegt. (Z. f. Elektroch. **12**. 49—74. 26/1. 1906. [18/12. 1905.] Karlsruhe. Chem. Techn. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Ernst Lecher, *Über den Wendepunkt des Peltiereffektes bei Eisen-Kupfer*. Vf. hat ein Diagramm gezeichnet, das alle Vorgänge in einem Thermoelement (Thomsoneffekt, Peltiereffekt und thermoelektrische Kraft) vereinigt. Bei der Kombination Cu-Fe schien das Verschwinden des Peltiereffektes mit dem Maximum der thermoelektrischen Kraft nicht zusammenzufallen, wie es die Theorie verlangt. Die Verss. ergeben ein auſserordentlich flaches Maximum der thermoelektrischen Kraft, das aber innerhalb 5° mit dem Verschwinden des Peltiereffektes zusammenfällt (+255°). Vf. zeigt an der Hand von Diagrammen, daſs beide Temperaturen identisch sein müssen. (Physikalische Ztschr. **7**. 34—35. 15/1. 1906. [23/11. 1905.].)
W. A. ROTH-Berlin.

Siegfried Zimmermann, *Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen und des Stickoxyds.* Das elektrische Verhalten der mit Stickoxyd gesättigten Ferrosalzlsgg. ist bisher noch nicht untersucht worden, wiewohl schon PRIESTLEY u. DAVY auf die Absorption von NO in wss. $FeSO_4$-Lsg. hingewiesen und PELIGOT, GAY und THOMAS die Lsgg. zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht haben. Bei seinen Verss. benutzte Vf. einen von LEISER konstruierten Thermostaten, der die Temperatur wochenlang bis auf $^1/_{100}°$ konstant zu halten erlaubte. Das Ferrosulfat wurde durch Umkristallisieren und Fällen einer kons. Lsg. mit A. gereinigt, das Stickoxyd wurde durch Einw. von HNO_2 (D. 1,2) auf zerschnittenes Elektrolytkupfer dargestellt, in kons. $FeSO_4$-Lsg. geleitet, daraus durch Erwärmen wieder ausgetrieben und nur in seinem mittleren Anteil benutzt, der zum Vertreiben der Luft bestimmte Stickstoff wurde durch Überleiten von NH_3-haltiger Luft über glühendes Cu gewonnen und mit H_2SO_4 und alkal. Pyrogallussäurelsg. gewaschen. Die Verss. mit $^1/_{16}$-n. $FeSO_4$-Lsg. führten zu dem a priori erwarteten Ergebnis, daſs die B. des komplexen Stickoxydeisenions ihren Ausdruck in einer Änderung der Leitfähigkeit findet, in einer Verminderung entsprechend der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit des komplexen Ions gegenüber dem des Eisenions. Schon die $^1/_{32}$-n. Lsg. des Salzes aber ergab statt der erwarteten Verminderung eine Zunahme der Leitfähigkeit nach der Absorption u. nicht anders verhielten sich $^1/_{64}$, $^1/_{128}$-n. Lsgg. Die Erklärung liegt in der nicht zu vernachlässigenden Leitfähigkeit der rein wss. Lsg. des Stickoxyds, wodurch sich die beobachtete Leitfähigkeit als Summe der Leitfähigkeiten der NO-Lsg. und der Lsg. des komplexen Salzes darstellt. Die spezifische Leitfähigkeit des mit NO gesättigten W. ist $10^5 \cdot K_{NO} = 36{,}2$. Wenn K die spezifische Leitfähigkeit des Oxydulsalzes vor der Absorption und K_C die spez. Leitfähigkeit des komplexen Salzes NO, $5SO_4Fe$, also die beobachtete Leitfähigkeit abzüglich K_{NO} bedeutet, μ u. μ_C aber ebenso die entsprechenden molekularen Leitfähigkeiten, so ergibt sich folgende Tabelle:

Molekularvolumen in ccm	$10^5 \cdot K$	$10^5 \cdot K_C$	$(K-K_C) \cdot 10^5$	μ	μ_C	$\mu-\mu_C$
16000	645,6	589,3	56,3	103,30	94,29	9,01
32000	377,0	346,2	30,8	120,64	110,78	9,86
64000	217,9	193,2	24,7	139,46	123,65	15,81
128000	129,8	116,1	13,7	166,14	148,61	17,53

Zur Best. der Leitfähigkeit von rein wss. Stickoxydlsgg. verschiedener Konzentration bediente sich Vf. eines besonders konstruierten App., der vor allem die Konstanz der Temperatur der verwendeten Lsgg. sichern sollte, und erhielt mit der Dauer der Einleitungszeit von NO stetig wachsende Werte von $10^5 \cdot K_{NO}$, ohne aber die Grenze der Leitfähigkeitszunahme zu erreichen: 3 Stdn. 16,85; 4,5 Stdn. 28,73; 4,75 Stdn. 29,45; 5 Stdn. 29,96; 6 Stdn. 36,24; 15 Stdn. 44,14; 16 Stdn. 44,61; 24 Stdn. 67,34. Die Löslichkeit des Gases lieſs sich vom Vf. bei 25°, auch nur dem Grenzwert angenähert $= ^1/_{20}$, bestimmen und auffallend war, daſs die absorbierten Mengen in keinem Verhältnis zu dem Anwachsen der Leitfähigkeit standen. Die wss. Lsg. von NO zeigt danach weder das Verhalten einer starken, noch einer schwachen S., so daſs man auf die Annahme eines chemischen Vorganges in der Lsg. gelenkt wird. Wahrscheinlich ist, daſs sich an ein NO-Molekül ein OH-Ion anlagert und HNO_2 bildet, deren H-Ion sich dann mit einem zweiten Molekül NO unter Verdoppelung zu untersalpetriger S. $H_2N_2O_2$ verbindet:

$$4NO + 2HOH = 2HNO_2 + H_2N_2O_2.$$

(Monatshefte f. Chemie **26**. 1277—94. Nov. [8/6.] 1905. Wien. Univ. Lab. v. LIEBEN.)

LEIMBACH.

W. P. Jorissen und **W. E. Ringer**, *Die Phosphoreszenz von Schwefelzink.* Reines Schwefelcalcium u. Schwefelbarium sind nicht phosphoreszierend; sie werden es aber durch Zusatz geringer Mengen fremder Substanzen, wie Wismutverbb. Auch Schwefelzink ist rein ohne alle Phosphoreszenz, wird aber phosphoreszierend, wenn man etwas Bi einführt oder selbst bei Abwesenheit aller Schwermetalle eine gewisse Menge Na- oder K-Chlorid beimengt. Eine grofse Menge Mg-Chlorid oder -Sulfat gibt kein Resultat, während kleine Mengen Bi-, Cd-, Mn- u. Mg-Salze das Phänomen mit Intensität hervorrufen. Die durch Na- oder K-Chlorid erzeugte Phosphoreszenz wird durch Zusatz von Mn-Verbb. verstärkt; Cu verringert die Phosphoreszenz, Pt und Ag unterdrücken sie ganz. Die Phosphoreszenz der beispielsweise K enthaltenden Präparate ändert sich nicht merklich, wenn man diese Präparate mit h. W. behandelt. Die Menge Gd., die, als Sulfid zugesetzt, das Maximum der Phosphoreszenz liefert, bleibt wirkungslos, wenn man sie als Chlorid zusetzt. Es scheint, dafs die dem Zinksulfid zugesetzten Salze feste Lgg. bilden. (Extrait des Publications du Congrès de Chimie et de Pharmacie de Liège **1905**. 4 Seiten. [Juli 1905.] HELDER. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

H. Baubigny, *Berichtigung zu einer Notiz über das salzbildende Oxyd des Nickels.* Entgegen der Annahme des Vfs. (vgl. S. 325) haben BELLUCCI u. CLAVARI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 234; C. **1905**. II. 1156) sich nur mit der Konstitution des Oxyds Ni_3O_4 beschäftigt, ohne eigentlich seine Existenz zu leugnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 154. 15/1.*) ROTH-Breslau.

W. Marckwald, *Über die Radioaktivität der Uranyldoppelsalze.* Die meisten Uranyldoppelsalze wirken auf die photographische Platte nicht ein, das K-, NH_4- und Rb-Uranylnitrat hingegen stark, obwohl ihr U-Gehalt von dem der inaktiven Salze kaum verschieden ist, während der Theorie nach die radioaktive Wrkg. der Salze ihrem U-Gehalt proportional sein soll. Die Wrkg. jener drei Salze auf das Elektroskop ist nicht gröfser wie die der anderen U- oder Urandoppelsalze. Ähnlich wie jene K-, NH_4- und Rb-Salze wirkt Äthylendiaminiumuranylnitrat auf die Platte.

Die α-Strahlung aller vom Vf. untersuchten Salze ist etwa die gleiche, die β-Strahlung (mit papierumhüllter Platte gemessen) ebenfalls gleichmäfsig schwach. Legt man die Salze aber auf die nackte Platte, so wirkt das Kaliumuranylnitrat u. das Äthylendiaminiumuranylnitrat sehr stark, das Sulfat des letzteren Salzes, sowie Thalliumuranylnitrat und Uranylnitrat selbst sehr schwach. Es handelt sich also um die Wrkg. von Licht-, nicht von Becquerelstrahlen. Aufserdem durchdringen die Strahlen nur Glas, weder dünnes Papier, noch Al-Folie. Die beiden aktiven Doppelsalze fluoreszieren stark. Die Fluoreszenz nimmt beim wochenlangen Liegen im Dunkeln nicht ab. Es scheint, dafs ein Teil der Becquerelstrahlen in Lichtstrahlen umgewandelt wird, und zwar um so mehr, je stärker die Salze fluoreszieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 200—3. 27/1. [8/1.] Berlin. Phys.-Chem. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Julius Precht, *Explosionsgefahr bei Radium.* Vf. hatte 25 mg $RaBr_2$ in ein Röhrchen eingeschmolzen. Nach ca. einem Jahre explodierte es mit scharfem Knall. Vf. schätzt den Überdruck auf ca. 20 Atm. Frau CURIE erwähnt in ihrem Buche einen ähnlichen Fall. (Physikalische Ztschr. **7**. 33—34. 15/1. 1906. [4/12. 1905.] Hannover. Phys. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

L. Janicki, *Feinere Zerlegung der Spektrallinien von Quecksilber, Kadmium, Natrium, Zink, Thallium und Wasserstoff.* Vf. arbeitet mit dem MICHELSONschen

Stufengitter. Es besteht aus 32 je 1 cm dicken, aufeinandergepreſsten Glasplatten von denen jede gegen die folgende um 1 mm zurücktritt. Die Ungleichheit in der Höhe der Stufen ist $< {}^1/_{20}$ Wellenlänge! Die aufgel. Spektra werden photographiert und auf der Teilmaschine ausgemessen; Genauigkeit ca. ${}^1/_{1000}$ $\mu\mu$! Als Lichtquelle werden Geiſslerrohre gebraucht.

Sämtliche starke Linien des Hg auſser 491,6 $\mu\mu$ sind äuſserst zusammengesetzt, Jede „Linie“ kann in ein linienreiches Spektrum zerlegt werden. Die Cd-Linien sind nur zum Teil zusammengesetzt. Die beiden D-Linien des Na und die Linien des Zn sind einfach, die rote Wasserstofflinie ist doppelt. Änderungen in der Wellenlänge der Satelliten werden nicht beobachtet, wohl aber in den relativen Intensitäten der Komponenten; letztere Erscheinung kann in weniger stark auflösenden App. Verschiebungen von Linien vortäuschen. (Vergl. zu dem Inhalt GEHRCKE und VON BAEYER, S. 220.) (Ann. der Physik [4] **19**. 36—79. 18/1. 1906. [2/11. 1905.] Halle a/S.) W. A. ROTH-Berlin.

D. Tommasi, *Elektrolytische Darstellung von schwammigem Zinn.* Die zu elektrolysierende Lsg. enthält 50 Tle. W., 10 Tle. $SnCl_2$ und 1 Tl. HCl. Die Kathode besteht aus einer Cu-Platte, die um einen Bronzearm rotiert werden kann, die zwei Anoden bestehen aus Zinn. Die Cu-Platte steht vertikal, so daſs nur ein Ausschnitt von ihr in die Lsg. taucht. Der aus der Lsg. herauskommende Teil der Kathode passiert bei der Rotation zwei Bürsten, die das abgeschiedene Zinn entfernen. Mit einer Spannung von 3 Volt und einer Stromstärke von 40 Amp. kann man in der Stunde 76 g Zinn abscheiden, d. h. 86,36% Stromausbeute erzielen, mit einen gröſseren Elektrolyseur entsprechend mehr. Das abgeschiedene Zinn wird geschmolzen und dann gewogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 86. [8/1.*].) SACKUR.

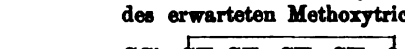
Carl Renz, *Zur Darstellung des Titantetrachlorids und Zinntetrachlorids.* Durch Überleiten von CCl_4 über erhitztes TiO_2 wird $TiCl_4$ neben CO_2, bezw. $COCl_2$ erhalten (vgl. dazu DEMARÇAY, C. r. d. l'Acad. des sciences **104**. 111; Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 96). Durch Verwendung von Chlf. an Stelle des CCl_4 hat Vf. das Titanchlf. nicht erhalten können. Es wird hierbei neben CO und HCl reichlich *Titantetrachlorid* gebildet. Je nach der Höhe der Temperatur treten verschiedene Nebenrkk. auf. Bisweilen tritt zu Beginn des Vers. ein farbloses Gas, vielleicht TiH_4, auf, das sich mit W. unter B. von H_4TiO_4 zers. Ferner wurden CO_2 u. $COCl_2$ beobachtet. Bei höherer Temperatur setzen sich in der Vorlage Nadeln von Hexachlorbenzol (F. 225°) ab. Bei längerer Dauer der Rk. scheiden sich Reduktionsprodd. des TiO_2 und $TiCl_4$ ab. — Bei Verwendung des SnO_2 statt TiO_2 entsteht *Zinntetrachlorid*. — $SiCl_4$ konnte auf diese Weise nicht dargestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 249—50. 27/1. 1906. [2/12. 1905.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

Henri Moissan, *Über das Sieden des Osmiums, Rutheniums, Platins, Palladiums, Iridiums und Rhodiums.* Vf. hat die genannten Metalle, die ihm von G. MATTHEY, London, zur Verfügung gestellt worden waren, in seinem elektrischen Ofen, Modell 1892, (C. r. d. l'Akad. des sciences **115**. 1031; C. **93**. I. 291) unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhitzt und dabei folgendes gefunden. Sämtliche Metalle der Platingruppe können in dem genannten elektrischen Ofen durch Ströme von 500—700 Amp. und 110 Volt rasch geschmolzen und zum Sieden gebracht werden. 150 g Metall sind in 1—2 Minuten geschmolzen und befinden sich vor Ablauf von 4 Minuten im ruhigen Sieden. Auf der durch einen raschen Strom k. W. gekühlten Kupferröhre, welche sich über dem Tiegel befindet, setzten sich Metallkügelchen, Bättchen, am häufigsten aber mkr. kleine Kriställchen an. Alle diese Metalle lösen in fl. Zustande Kohlenstoff auf und scheiden ihn beim Erkalten in Form von Graphit

wieder ab. Das am schwierigsten zu destillierende Metall ist das Osmium; das leichter als das Pt schm. Palladium scheint nicht flüchtiger zu sein, als das Pt und Rh. Wurden je 150 g 5 Minuten durch einen Strom von 500 Amp. und 110 Volt (allein beim Os 700 Amp.) erhitzt, so destillierten ab: 29 g Os, 10 g Ru, 12 g Pt, 9,6 g Pd, 9 g Ir, 10,2 g Rh. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 189—95. [22/1.*].)
DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

J. L. Hamonet, *Methoxytrichlorpentanol-1,5,4 und α-Trichlormethyltetrahydrofurfuran.* Läfst man wasserfreies Chloral auf die Mg-Verb. des Methoxyjodpropans-1,3 einwirken, so erhält man als Hauptprod. der Rk. Methoxytrichlorpentanol-1,5,4, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CCl_3$, farblose, klinorhombische Blättchen aus Ä. (PORCHER), $a:b:c = 1{,}008:1:1{,}75$, $\beta = 108^\circ 25'$, F. 59°, $Kp_{17} \cdot 142—143^\circ$, kann bei gewöhnlicher Temperatur lange in überschmolzenem Zustande verharren, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Geruch schwach kampferartig, Geschmack bitter. Reduziert alkoh. $AgNO_3$-Lsg. selbst nach Zusatz von NH_3 nicht, dagegen sehr leicht FEHLINGsche Lsg. und durch Alkali gefälltes Silberoxyd. — Beim Destillieren eines Gemisches von Metoxytrichlorpentanol und P_2O_5 im Vakuum entsteht an Stelle des erwarteten Methoxytrichlorpenten-1,5,3 das α-Trichlormethyltetrahydrofurfuran,



$CCl_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O$, leicht bewegliche, farblose Fl. von stark kampferartigem Geruch und bitter brennendem Geschmack, $Kp_{758} \cdot 203—204^\circ$ unter geringer Zers., $Kp_{17} \cdot 90—91^\circ$, $D^{18} \cdot 1{,}42$, unl. in W., l. in A. u. Ä., reduziert weder alkoh. $AgNO_3$-Lsg., noch FEHLINGsche Lsg., wird durch alkoh. Natronlauge ziemlich schwer angegriffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 210—11. [22/1.*].) DÜSTERBEHN.

B. Menschutkin, *Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums.* IV. Mitteilung. *Einwirkung des Wassers auf die Ätherate; Löslichkeit der Hydrate des Magnesiumbromids und -jodids in Wasser.* (Vgl. C. **1903**. II. 1237; **1906**. I. 335.) Das W. wirkt auf die Ätherate ganz verschiedenartig, je nach seinem Mengenverhältnis und der Einwirkungstemperatur. Kleine Wassermengen bewirken bei einer erhöhten Temperatur (ca. 30—40°) die Umwandlung der betreffenden Ätherate in Ätherate von Oxyhalogensalzen, die in Ä. fast unl. sind und aus demselben momentan herausfallen. Man erhält auf diese Weise die Verbb.: $MgBrOH \cdot MgBr_2 \cdot 2Ä.$ in kleinen, sehr hygroskopischen Kristallen, und die Verb.: $MgJOH \cdot 2Ä.$, welch letztere an der Luft momentan zerfliefst.

Grofse Wassermengen wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf die Ätherate des Magnesiumbromids und -jodids in derselben Art u. Weise wie Alkohole, Ester und SS. Sie verdrängen einfach den Ä. unter B. entsprechender Kristallhydrate. Vf. erhielt auf diese Weise in sehr reinem Zustande die Kristallhydrate: $MgBr_2 \cdot 6H_2O$; F. 164°; und $MgJ_2 \cdot 8H_2O$; F. 43,5°; deren Löslichkeit in W. er nach der bekannten ALEXEJEWschen Methode (in zugeschmolzenen Röhrchen) bestimmt hatte. Die Ergebnisse dieser Messungen, ebenso wie die Daten für die Löslichkeit des Kristallhydrats, $MgJ_2 \cdot 6H_2O$, sind zum gröfsten Teil in folgenden Tabellen wiedergegeben worden:

Löslichkeit des $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ in H_2O.

Temperatur	−5°	+20°	31°	38°	48°	60°	72°	86°	93°
Gewichtsprozente	75,55	77,94	78,99	79,98	81,02	82,06	83,44	84,86	85,87

Temperatur	105°	110°	120°	131°	140°	151°	159°	163°	164°
Gewichtsprozente	87,18	87,76	88,76	90,18	92,07	94,70	97,77	99,20	100.

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 8H_2O$ in H_2O.

Temperatur	—2°	+10°	16°	25°	31°	35°	40°	42°	43°
Gewichtsprozente	75,64	78,45	80,10	82,64	84,30	85,7	87,6	89,1	89,5.

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6H_2O$ in H_2O.

Temperatur	50°	57°	70°	82°	91°	110°	140°	180°	200°
Gewichtsprozente	89,94	90,1	90,31	90,5	90,7	90,9	91,2	93,0	93,73.

Aus dem Vergleich der Löslichkeiten der Hexahydrate des Magnesiumchlorids, -bromids und -jodids folgt, daſs am leichtesten l. das $MgJ_2 \cdot 6H_2O$ u. am schwierigsten das $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ist.

Die auf Molekularprozente bezogenen Löslichkeitskurven des $MgBr_2 \cdot 6H_2O$, $MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$ und $MgBr_2 \cdot 6C_2H_5OH$, die in Fig. 21 dargestellt sind, zeigen wiederum, daſs in bezug auf die Löslichkeit dieser Additionsverbb. der Methylalkohol keine Mittelstellung zwischen dem Alkohol und W. einnimmt. Dasselbe Bild zeigen auch die Löslichkeitskurven der entsprechenden Verbb. des MgJ_2. Hierdurch wird die Sonderstellung, die der Methylalkohol in der entsprechenden homologen Reihe von Verbb. einnimmt, sehr eklatant zum Ausdruck gebracht. (Iswiestja d. Petersburger Polytechn. Inst. 1905. **4**. 75—100. 13/1. 1906. [1/10. 1905.]; Sep. vom Vf.)

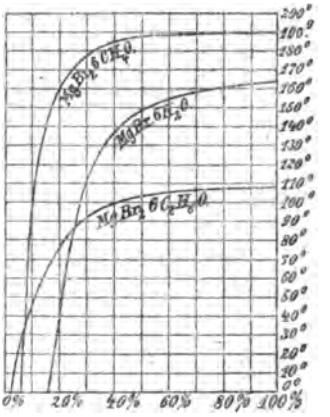


Fig. 21.

V. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Über Ätherate der Halogenverbindungen des Magnesiums.* V. Mitteilung. *Einwirkung von Estern; Verbindungen des Magnesiumbromids und Magnesiumjodids mit Estern* (s. vorst. Ref.). Die Einw. verschiedener Ester auf die Ätherate der Halogenverbb. des Magnesiums verläuft in allen Fällen ganz analog. Beim Vermischen von 1 Mol. Ätherat mit 6 Mol. eines Ester erfolgt zunächst eine vollständige Auflösung des Ätherats in dem Ester. Dann tritt sofort eine starke Erwärmung der Lsg., unter Abscheidung der Kristalle der gebildeten Doppelverb., wobei sich gleichzeitig die Fl. in zwei Schichten trennt, von denen die obere fast reinen Ä. enthält. Derselbe wird auf dem Wasserbade abgetrieben (unter sorgfältigster Vermeidung von Feuchtigkeit!) und die zurückbleibende Fl. zur Kristallisation auf Schnee gestellt. Je höher das Molekulargewicht des angewandten Esters ist, um so schlechter kristallisieren auch seine Doppelverb. mit $MgBr_2$ und MgJ_2.

Am leichtesten sind zu erhalten die Verbb. des MgJ_2 mit den Estern der Essigsäure. Sie enthalten alle auf 1 Mol. MgJ_2 6 Mol. Ester, und es wurden von ihnen folgende dargestellt und analysiert:

$MgJ_2 \cdot 6CH_3COOCH_3$	F. 121°	$MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_2H_3(CH_3)_2$	F. 87,5°
$MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_2H_5$	„ 78,5°	$MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_2H_5(CH_3)_2$	„ 60°
$MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_3H_7$	„ 65°		

Von diesen Esterverbb. kristallisieren am schlechtesten diejenigen des Isobutyl- und Isoamylacetats. Alle sind sie sehr hygroskopisch und zerflieſsen an der Luft momentan. Die Reihenfolge ihrer FF. ist dieselbe wie bei den entsprechenden

Alkoholaten des $MgBr_2$ und MgJ_2. Ihre Löslichkeit in den entsprechenden Estern bestimmte Vf. nach der ALEXEJEWschen Methode in zugeschmolzenen Röhrchen, wobei er die Zus. der Lagg. durch Titration des Halogens mit $AgNO_3$ ermittelte. Folgende Tabellen enthalten die entsprechenden Zahlenangaben, ausgedrückt in Molekularprozenten:

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOCH_3$ in CH_3COOCH_3.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Mol.-%	0,04	0,045	0,05	0,055	0,06	0,07	0,075	0,08	0,085

Temperatur	90°	100°	103°	103°	105°	110°	115°	120°	121°
Mol.-%	0,09	0,19	0,25	22,69	24,06	31,64	45,30	83,32	100.

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_2H_5$ in $CH_3COOC_2H_5$.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	45°	50°	52,5°	55°
Mol.-%	0,36	0,45	0,55	0,72	1,01	1,32	1,70	2,18	2,90

Temperatur	57,5°	60°	62,5	65°	67,5°	70°	72,5°	75°	78,5°
Mol.-%	3,97	6,26	9,87	15,91	33,94	50,98	68,40	82,13	100.

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_3H_7$ in $CH_3COOC_3H_7$.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	32,5°	35°	37,5°	40°	42,5°
Mol.-%	0,49	0,56	0,65	0,79	0,82	0,96	1,29	2,59	5,23

Temperatur	45°	47,5°	50°	52,5°	55°	57,5°	60°	62,5°	65°
Mol.-%	8,80	14,38	23,20	33,71	46,13	59,28	73,44	85,6	100

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_2H_3(CH_3)_2$ in $CH_3COOC_2H_3(CH_3)_2$.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	55°	60°	65°
Mol.-%	1,38	1,60	1,83	2,13	2,49	2,95	3,32	3,78	4,57

Temperatur	70°	72,5°	75°	77,5°	80°	82,5°	85°	86°	87,5°
Mol.-%	5,71	6,41	7,47	8,97	11,51	17,18	49,08	69,8	100

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6CH_3COOC_3H_5(CH_3)_2$ in $CH_3COOC_3H_5(CH_3)_2$.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	35°	40°	42,5°	45°
Mol.-%	1,02	1,21	1,58	2,16	2,57	3,14	3,53	4,00

Temperatur	47,5°	50°	52,5°	55°	57,5°	58,5°	59°	60°
Mol.-%	4,68	5,59	7,57	10,10	17,30	35,79	65,80	100

Sehr merkwürdig sind die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung $MgJ_2 \cdot 6CH_3 \cdot COOCH_3$. Anfänglich nimmt ihre Löslichkeit mit steigender Temperatur sehr langsam zu, bis die Temperatur von 103° erreicht ist. Bei derselben schm. die Doppelverb. unter ihrer Lag., die sich gleichzeitig in zwei Schichten trennt: eine untere — die Lag. des Esters in der Doppelverb., und eine obere — die Lag. der Doppelverb. in dem Ester. Dieser Schichtenbildungsprozeß findet bei der genannten Temperatur von 103° in allen Systemen statt, die 2,5—74,5 Gew.-% der Doppelverb. enthalten. Bei größerem Gehalt an Doppelverb. bleibt die Schichtenbildung aus, und die Löslichkeitskurve derselben steigt kontinuierlich bis zu ihrem F., der bei 121° liegt. Die Zus. der beiden koexistenten Flüssigkeitsschichten ändert sich mit steigender Temperatur nur sehr wenig und beträgt:

In der oberen Schicht:

Temperatur	0°	10°	20°	40°	70°	80°	92°	108°	125°
Gew.-% der Doppelverb.	2,41	2,35	2,32	1,70	1,73	1,65	1,39	1,02	0,79

In der unteren Schicht:				
Temperatur	0°	18°	36°	51°
Gew.-% der Doppelverb. . .	78,42	79,86	80,45	80,24

Die Löslichkeitskurven der übrigen Esterverbb. verlaufen in ihrem gröfsten Teil fast parallel der Abszissenachse. Gelangen in die Lsgg. dieser Doppelverbb. Spuren von Feuchtigkeit, so findet auch in ihnen Schichtenbildung statt, sonst aber nicht.

Mit $MgBr_2$ gaben die Acetate nur sehr schwer kristallisierbare Doppelverbb., weshalb von denselben nur eine einzige: $MgBr_2 \cdot 3CH_3COOCH_3$, F. 85°, in reinem Zustande erhalten wurde. Die Ester der übrigen homologen Fettsäuren gaben mit MgJ_2 meistenteils nur fl. Verbb. In derben, an der Luft langsam zerfliefslichen Kristallen wurde nur die Verb. $MgJ_2 \cdot 6HCOOC_2H_5$, F. 70,5°, erhalten, deren Löslichkeit in Äthylformiat folgende Tabelle wiedergibt:

Löslichkeit des $MgJ_2 \cdot 6HCOOC_2H_5$ in $HCOOC_2H_5$.

Temperatur . . .	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
Mol.-%	1,8	1,9	2,1	2,3	2,55	2,9	3,3	3,85	4,6

Temperatur . . .	45°	50°	55°	60°	65°	68°	69°	70,5°
Mol.-%	5,6	7,45	10,8	17,9	34,8	58,5	74,1	100

Von Verbb. mit anderen Estern stellte Vf. noch folgende dar: vier Doppelverbb. der Ester der Benzoesäure, nämlich:

$MgBr_2 \cdot 2C_6H_5COOC_2H_5$, F. ca. 110°; $MgJ_2 \cdot 3C_6H_5COOCH_3$, F. 115—117°; $MgBr_2 \cdot 2C_6H_5COOC_4H_9$, F. ca. 130°; $MgJ_2 \cdot 3C_6H_5COOC_2H_5$, F. 105°; die meistenteils gut kristallisieren, sonst aber sehr hygroskopisch sind und in der Nähe ihrer FF. sich teilweise zersetzen. Zwei Verbb. des Äthylmalonsäureesters: $MgBr_2 \cdot 2CH_2(COOC_2H_5)_2$, F. 135°, und $MgJ_2 \cdot 4CH_2(COOC_2H_5)_2$, F. 115°, die auf 120—125° erhitzt, unter Umsetzung zu einer jodhaltigen, organischen Verb. erstarrt. Ferner eine kristallisierbare Verb. des Acetessigesters: $MgJ_2 \cdot 4CH_3COCH_2COOC_2H_5$.

Der Vergleich der Zus. der Esterverbb. des $MgBr_2$ mit denjenigen des MgJ_2 ergibt, dafs diese letzteren, ebenso wie ihre bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähigen Hydrate, stets reicher an Ester-, resp. Wassermolekeln sind. Dies erklärt sich dadurch, dafs die FF. der betreffenden MgJ_2-Verbb. bedeutend höher liegen, als diejenigen entsprechender Verbb. des $MgCl_2$ und $MgBr_2$. (Iswiestja d. Petersburger polytechn. Inst. 1905. **4**. 101—37. 13/1. 1906. [1/10. 1905.] Sep. vom Vf.)

V. ZAWIDZKI.

A. Reychler, *Über einige Eigenschaften des Trithioformaldhyds und eine neue Darstellungsmethode des Trimethylsulfoniumjodids.* (Vgl. KLINGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1879.) *Trithioformaldehyd* ist bei 150—170° ll. in Benzylchlorid, Nitrobzl., Anilin, Phenol und Naphtalin und kann durch Umkristallisieren aus Anilin u. Waschen mit HCl und A. gereinigt werden. — Mit Methyljodid entsteht im Einschmelzrohr bei 80—100° *Trimethylsulfoniumjodid* in geringer Ausbeute, die sich bei Ggw. von *Methylalkohol* unter B. von Methylal auf ca. 85—90% der Theorie erhöht:

$$(CH_2S)_3 + 3CH_3J + 6CH_3OH = 3S(CH_3)_2J + 3CH_2(OH)_2,$$
$$3CH_2(OH)_2 + 6CH_3OH = 6H_2O + 3CH_2(OCH_3)_2.$$

Das Trimethylsulfoniumjodid bildet dicke, am Licht nicht gelb werdende Prismen. — Mit CH_3J und A., C_2H_5J und CH_3OH, C_2H_5J und A. verläuft die Rk. bedeutend weniger glatt. — CH_3J, CH_3OH u. H_2S wirken bei 100° nur sehr wenig aufeinander, CH_2J_2 und CH_3OH gar nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1226 bis 1232. 5/12. 1905.)

BLOCH.

H. Schoorl u. L. M. Van den Berg, *Die Zersetzung von Chloralhydrat unter dem Einfluß von Licht und Luft.* Röhren mit 1,060 g Chloralhydrat und 250 ccm Sauerstoff, der gerade zur vollständigen Oxydation des $CCl_3 \cdot CHO \cdot HOH$ genügen mußte, Röhren mit 2 g Chloralhydrat und 250 ccm O_2 u. schließlich nahezu luftleer gemachte Röhren mit 5 g Chloralhydrat wurden während einiger Wochen der Wrkg. tropischer Sonne ausgesetzt u. danach auf ihren Inhalt untersucht. Qualitative und quantitative Unters. führte zu folgenden Schlüssen: Unter dem Einfluß des Sonnenlichts bei Ausschluß von Luft erfolgt die Zers. des Chloralhydrats allein nach der Gleichung: $CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O \longrightarrow 3HCl + 2CO$, bei Ggw. von ungenügenden Mengen Sauerstoff findet neben dieser Umsetzung eine zweite nach folgender Gleichung statt: $CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O + 2O \longrightarrow 3HCl + 2CO_2$, wobei es aber einstweilen nicht ausgeschlossen ist, daß dies nur die Endrk. ist, während in der Tat die erstgenannte Rk. für die Zers. alles Chloralhydrats gilt und das dabei gebildete CO sekundär zu CO_2 oxydiert wird. In den Röhren mit reichlich Sauerstoff verlaufen folgende Rkk. nebeneinander:

$$CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O + 2O \longrightarrow 3HCl + 2CO_2,$$
$$2CCl_3 \cdot CHO \cdot H_2O + 7O \longrightarrow 3H_2O + 6Cl + 4CO_2,$$

wobei die erste Rk. wieder dieselbe Erklärung finden kann, wiewohl dann die Oxydation von CO zu CO_2 sehr schnell verlaufen sein muß, weil in den Prodd. der Rk. kein CO gefunden worden ist, u. wobei die zweite Rk. wieder die Folge einer sekundären Oxydation der bei der vorhergehenden Rk. gebildeten HCl zu H_2O und Cl sein kann. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 42—47. 20/1. 1906. [Juli 1905.] Pharm. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

R. R. Blaise und **M. Maire**, *Über die acyklischen β-Chloräthyl- und Vinylketone.* Läßt man β-Chlorpropionylchlorid auf die Organozinkverbb. einwirken, so erhält man in guter Ausbeute die β-Chloräthylketone, Fll., die in reinem Zustande einen wenig hervortretenden Geruch besitzen, häufig aber eine geringe Menge Vinylketon enthalten und dann einen stark stechenden Geruch zeigen. *β-Chloräthyläthylketon*, Kp_{20}. 68°. *β-Chloräthylpropylketon*, Kp_{10}. 73°. *β-Chloräthylisobutylketon*, Kp_{12}. 80°. Die Semicarbazone dieser Ketone sind wenig beständig und gehen unter dem Einfluß einer sd. wss. Na-Acetatlsg. in *Carbamylpyrazoline* über:

$$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C(R) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot \overline{N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(R) : N}.$$

Sd. Diäthylanilin verwandelt die β-Chloräthylketone in die Vinylketone, $CH_2 : CH \cdot CO \cdot R$, bewegliche Fll. von außerordentlich stechendem Geruch. *Vinyläthylketon*, Kp_{47}. 31°. *Vinylpropylketon*, Kp_{10}. 24°. *Vinylisobutylketon*, Kp_{10}. 32°. Die Alkylvinylketone polymerisieren sich nach Ablauf einer gewissen Zeit von selbst, sehr rasch unter dem Einfluß von Hitze und Alkali. Sie sind außerordentlich reaktionsfähig, sowohl in ihrer Äthylen-, als auch in ihrer Ketongruppe. Semicarbazid bildet mit den Alkylvinylketonen *Semicarbasosemicarbasone*, Hydroxylamin *Hydroxylaminooxime*. Die den Vinylketonen entsprechenden *Isoxasoline*, im Vakuum unzers. sd. Fll. von außerordentlich geringem basischen Charakter, entstehen durch Einw. von Hydroxylamin auf die β-Chloräthylketone.

Phenylhydrazin und Hydrazin bilden mit den Vinylketonen *Pyrazoline* und *Phenylpyrazoline*, welch letztere sich mit einer Spur HNO_2 intensiv violettrot färben. Die einfachen Pyrazoline sind basische Fll., welche Salze, Chlorplatinate, Pikrate und Phenylharnstoffe bilden. Die Alkylvinylketone fixieren sekundäre Basen mit außerordentlicher Leichtigkeit, z. B. durch einfaches Mischen in Ggw. von Ä.:

$$CH_2 : CH \cdot CO \cdot R + (C_2H_5)_2NH = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R.$$

β-Diäthylaminoäthyläthylketon, Kp_{10}. 80°. *β-Piperidinäthyläthylketon*, Kp_{11} 107°. Letztere Verbb. sind basisch, bilden Pikrate, Chloroplatinate und Semicarbazone. Auch Na-Derivate werden durch die Äthylenbindung der Vinylketone fixiert, doch tritt stets eine teilweise Polymerisation des Ketons ein. Es ist daher vorzuziehen, von dem korrespondierenden β-Chloräthylketon auszugehen. Acetessigester bildet so *Diketonester*, deren Verseifung zur B. von *Alkylcyklohexanonen* führt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 215—17. [22/1.*].) DÜSTERBEHN.

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Acetylenamide und -nitrile*. Die Acetylenamide, $R \cdot C \equiv C \cdot CONH_2$, entstehen in nahezu theoretischer Ausbeute und in sogleich reinem Zustande durch Einw. von konz. wss. NH_3 auf die korrespondierenden Ester in der Kälte. *Amylpropiolsäureamid*, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \equiv C \cdot CONH_2$, F. 91°. *Hexylpropiolsäureamid*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot C \equiv C \cdot CONH_2$, F. 92°. *Phenylpropiolsäureamid*, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CONH_2$, F. 106°. Sämtliche drei Körper bilden weiße Blättchen, ll. in A., Holzgeist, Chlf., weniger in Ä., wl. in W. Alkoh. Kalilauge verseift diese Amide in der Hitze zunächst zur korrespondierenden S., $R \cdot C \equiv C \cdot COOH$ und verwandelt diese dann mehr oder weniger vollständig in die β-Ketonsäure, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, weiterhin in das Keton $R \cdot CO \cdot CH_3$, oder die S. $R \cdot COOH$. Löst man Phenylpropiolsäureamid in konz. H_2SO_4 und gießt die Lsg. in W., so erhält man *Benzoylacetamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CONH_2$, F. 111—113°, während die beiden Amide der Fettreihe in der Kälte gegen konz. H_2SO_4 beständig sind, in der Wärme unter B. der Ketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ gespalten werden.

Die Acetylennitrile, $R \cdot C \equiv C \cdot CN$, erhält man leicht aus den korrespondierenden Amiden durch Wasserabspaltung mittels P_2O_5. *Amylpropiolsäurenitril*, $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot C \equiv C \cdot CN$, Kp. 194—196° (korr.), Kp_{12}. 80—81°, D^{18}_4. 0,8508, $n_D^{18} = 1{,}4553$. *Hexylpropiolsäurenitril*, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot C \equiv C \cdot CN$, Kp. 212—213° (korr.), Kp_{12}. 95—96°, $D^{14,4}_4$. 0,8493, $n_D^{14,4} = 1{,}45637$. *Phenylpropiolsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CN$, F. 41°, Kp. 228—229° (korr.), Kp_{12}. 105—106°, $D^{41,5}_4$. 1,0046, $n_D^{41,5} = 1{,}58535$; der Dampf reist sehr. Alkoh. Kalilauge wirkt sehr energisch; außer der Acetylensäure und deren Hydratations- und Spaltungsprodd. bilden sich Additionsverbb. von A. und Nitril, z. B. $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CN$. Läßt man Amylpropiolsäurenitril einige Tage mit 10 Teilen konz. H_2SO_4 in Berührung und gießt die Fl. dann auf Eis, so erhält man das korrespondierende Amid; Hexylpropiolsäurenitril verhält sich analog. Phenylpropiolsäurenitril liefert dagegen unter den gleichen Bedingungen Benzoylacetamid. In den beiden ersteren Fällen nimmt also nur die CN-Gruppe, im letzteren Falle auch die Acetylengruppe W. auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 211—14. [22/1.*].) DÜSTERBEHN.

Henry Rondel Le Sueur, *Die Einwirkung von Hitze auf α-Hydroxycarbonsäuren. II. Teil. α-Hydroxymargarinsäure, α-Hydroxypalmitinsäure, α-Hydroxypentadecylsäure und α-Hydroxymyristinsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 336.) Nachstehende Zusammenstellung gibt die FF. der höheren α-Hydroxycarbonsäuren und ihrer nächsten Derivate:

Kohlenstoffanzahl des Stamm-KW-stoffs	Säure	α-Bromsäure	Aldehyd	Hydroxy-cyanid	Laktid
C_{18}	69—70°	60—61°	—	—	88,5—90,5°
C_{17}	60—61°	52,5°	35—36°	61,5—62,5°	86—87°
C_{16}	62,5°	51,5—52°	34°	60—61°	86—87°
C_{15}	53	42,5°	24—25°	52,5—53,5°	82,5—84°
C_{14}	53,5—54°	41,5—42,5°	23,5°	50,5°	82,5—83,5°
C_{13}	42,5°	30,5°	14°	44,5°	—

Kohlenstoffanzahl des Stamm-KW-stoffs	Polymeres	Semi-carbazon	Oxim	α-Hydroxy-säure
C_{18}	—	—	—	91—92°
C_{17}	77—78°	107—108°	89,5°	89°
C_{16}	73°	107°	88°	86,5—87°
C_{15}	69—70°	106,5°	86°	84,5°
C_{14}	65,5°	106,5°	82,5°	81,5—82°
C_{13}	61,5°	106°	80,5°	78°

Durch die hier studierte Rk. ist folgender Kreislauf von Rkk. geschlossen:

$$\begin{array}{ccc} R\cdot CH(OH)\cdot COOH & \longrightarrow & R\cdot CHO \\ \uparrow & & \downarrow \\ R\cdot CH(OH)\cdot CONH_2 & \longleftarrow & R\cdot CH(OH)\cdot CN \end{array}$$

Durch Erhitzen von *α-Hydroxymargarinsäure* auf 275—280° und Dest. im Vakuum wurden folgende Prodd. erhalten. Destillat vom Kp_{17}. 175—210°: Palmitinaldehyd. Rückstand: Laktid der α-Hydroxymargarinsäure. — *Palmitinaldehyd*, $C_{16}H_{32}O$. Weiße, geruchlose, paraffinähnliche M., Kp_{12}. 200—202°, F. 34°, unl. in W., ll. in allen organischen Lösungsmitteln. Polymerisiert sich beim Aufbewahren. — *Semicarbazon*, $C_{17}H_{35}ON_3$. Längliche Platten aus verd. A., F. 107°, unl. in den meisten k. organischen Lösungsmitteln, ll. in sd. Bzl. und Chlf. — *Oxim*, $C_{16}H_{33}ON$. Nadeln aus verd. A., F. 88°, ll. in Ä. und Chlf., wl. in PAe. und Bzl. — *Hydroxycyanid*, $C_{17}H_{33}ON$. Aus 3 g Aldehyd in 30 ccm Ä. beim Schütteln mit einer Lsg. von 6 g KCN in 20 g W. Nadeln aus PAe., F. 60—61°, ll. in Ä., A., Chlf. und Bzl. Liefert mit konz. wss. HCl bei 100° *α-Hydroxymargarinsäureamid*, $C_{15}H_{31}\cdot CHOH\cdot CONH_2$. Platten aus A., F. 148,5°, unl. in den meisten k. organischen Lösungsmitteln, ll. in sd. A. Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH α-Hydroxymargarinsäure. — *Polymerer Palmitinaldehyd*, $(C_{16}H_{32}O)_3$. Nadeln aus Ä., F. 73°, ll. in k. Chlf. und Bzl., unl. in k. Ä., A. und PAe. Zerfällt wieder bei der Dest. unter vermindertem Druck. — *Laktid der α-Hydroxymargarinsäure*, $C_{34}H_{64}O_4$ (siehe oben). Nadeln aus Ä., F. 86—87°, wl. in k. Ä., A., PAe., ll. in k. Chlf. und Bzl., unl. in Kalilauge.

α-Brompalmitinsäure entsteht, wenn man zu einer innigen Mischung von 100 g Palmitinsäure und 5 g amorphem Phosphor vorsichtig 45 ccm Brom zufügt, auf dem Wasserbade erhitzt und in W. gießt. Kocht man 105 g dieser S. mit einer Lsg. von 75 g KOH in 900 g W., so entsteht *α-Hydroxypalmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_3$. Nadeln aus Chlf., F. 86,5—87°, ll. in A., Ä., unl. in k. PAe. Zers. sich beim Erhitzen analog der Hydroxymargarinsäure. — *Pentadecylaldehyd*, $C_{15}H_{30}O$. Nadeln vom F. 24—25°, Kp_{12}. 183°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. Polymerisiert sich beim Aufbewahren. — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{33}ON_3$. Nadeln aus A., F. 106,5°, wl. in den meisten k. organischen Lösungsmitteln. — *Oxim*, $C_{15}H_{31}ON$. Nadeln aus verd. A., F. 86°, ll. in k. Ä., wl. in k. PAe., A., Bzl. — *Hydroxycyanid*, $C_{16}H_{31}ON$. Nadeln aus PAe., F. 52,5—53,5°, ll. in k. Ä., A., Chlf. u. Bzl. Liefert beim Erhitzen mit konz. HCl *α-Hydroxypalmitinsäureamid*, $C_{14}H_{29}\cdot CHOH\cdot CONH_2$. Platten aus A., F. 149,5°, unl. in allen k. organischen Lösungsmitteln. — *Polymerer Pentadecylaldehyd*, $(C_{15}H_{30}O)_3$. Nadeln aus Ä., F. 69—70°, unl. in k. Ä., A., ll. in k. Chlf. und Bzl. — *Laktid der α-Hydroxypalmitinsäure*, $C_{32}H_{60}O_4$. Längliche Platten aus Ä., F. 86—87°, wl. in k. Ä., A., PAe., ll. in k. Chlf. und Bzl. — *Pentadecylsäure*, $C_{15}H_{30}O_2$. Durch Oxydation des Aldehyds mit $KMnO_4$. Platten aus verd. Aceton, F. 53°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl. und PAe. — $C_{15}H_{29}O_2Ag$. Weißer, gelatinöser Nd. — *Methylester*, $C_{16}H_{32}O_2$. Aus dem Ag-Salz und CH_3J. Nadeln

aus verd. A., F. 18,5°. — *Äthylester*, $C_{17}H_{34}O_2$. Nadeln aus verd. A., F. 14°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Amid*, $C_{15}H_{31}ON$. Aus dem Säurechlorid und konz. NH_3. Nadeln aus A., F. 102,5°, unl. in PAe. und k. W., swl. in k. Ä., ll. in sd. A. — *α-Brompentadecylsäure*, $C_{15}H_{29}O_2Br$. Aus 40 g S. beim Bromieren mit Brom und amorphem Phosphor (s. oben). Platten aus verd. Eg., F. 42,5°, ll. in Ä., Chlf., A., PAe. Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge *α-Hydroxypentadecylsäure*, $C_{15}H_{30}O_3$. Nadeln aus Chlf., F. 84,5°, ll. in k. Ä., A., wl. in k. Bzl. — $C_{15}H_{29}O_3Ag$. Weifser, amorpher Nd. — *Myristylaldehyd*, $C_{14}H_{28}O$. Entsteht aus α-Hydroxypentadecylsäure beim Erhitzen. Kristallinische, weifse M., F. 23,5°, Kp_{24}. 166°. Polymerisiert sich beim Aufbewahren. — *Semicarbazon*, $C_{15}H_{31}ON_3$. Nadeln aus verd. A., F. 106,5°, unl. in k. Ä., PAe. und Bzl., sll. in k. Chlf. — *Oxim*, $C_{14}H_{29}ON$. Nadeln aus verd. A., F. 82,5°, ll. in k. Ä., Chlf., swl. in k. PAe. oder Bzl. — *Hydroxymyristylcyanid*, $C_{13}H_{27}\cdot CHOH\cdot CN$. Platten aus PAe., F. 50,5°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl.

α-Hydroxypentadecylamid, $C_{13}H_{27}\cdot CHOH\cdot CONH_2$. Aus dem Hydroxymyristylcyanid beim Erwärmen mit konz. HCl. Platten aus A., F. 149—150°, unl. in Ä., PAe., Chlf. und Bzl. — *Polymerer Myristylaldehyd*, $(C_{14}H_{28}O)_3$, Nadeln aus Ä., F. 65,5°, unl. in k. Ä. und A., ll. in k. Bzl. und Chlf. — *Laktid der α-Hydroxypentadecylsäure*, $C_{30}H_{56}O_4$. Platten aus Ä., F. 82,5—84°, unl. in k. Ä., A., PAe., ll. in k. Bzl. und Chlf. — *α-Brommyristinsäure*, $C_{14}H_{27}O_2Br$. Durch Bromierung (s. oben) aus Myristinsäure. Nadeln aus Lg., F. 41,5—42,5°. — *α-Hydroxymyristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_3$. Aus der α-Bromsäure beim Kochen mit Kalilauge. Platten aus Chlf., F. 81,5—82°, ll. in k. Ä., A., wl. in k. Chlf. u. PAe. — $C_{14}H_{27}O_3Ag$. Weifser, gelatinöser Nd. — *Tridecylaldehyd*, $C_{13}H_{26}O$. Aus α-Hydroxymyristinsäure beim Erhitzen. F. 14°, Kp_{22}. 156°. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{29}ON_3$. Glimmerartige Platten aus A., F. 106°, unl. in k. Ä. und PAe., wl. in k. A., Chlf., Bzl. — *Oxim*, $C_{13}H_{27}ON$. Nadeln aus verd. A., F. 80,5°, ll. in k. Ä. u. Chlf., wl. in k. Bzl., PAe. u. A. — *α-Hydroxytridecylcyanid*, $C_{13}H_{25}\cdot CHOH\cdot CN$. Längliche Platten aus PAe., F. 44,5°, ll. in Ä., A., Chlf., Bzl. — *α-Hydroxymyristylamid*, $C_{13}H_{25}CHOH\cdot CONH_2$. Platten aus A., F. 150°. — *Polymerer Tridecylaldehyd*, $(C_{13}H_{26}O)_3$. Nadeln aus Ä.. F. 61,5°, wl. in Ä. u. A., ll. in Bzl. u. Chlf. — *Laktid der α-Hydroxymyristinsäure*, $C_{28}H_{52}O_4$. Platten aus Ä., F. 82,5—83,5°, unl. in k. A., PAe., ll. in Bzl. und Chlf. — *Tridecylsäure*, $C_{13}H_{26}O_2$. Durch Oxydation des Aldehyds. Platten aus einem Gemisch von Aceton und Ameisensäure, F. 42,5°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *α-Bromtridecylsäure*, $C_{13}H_{25}O_2Br$. Platten aus Aceton und Ameisensäure, F. 30,5°. — *α-Hydroxytridecylsäure*, $C_{13}H_{26}O_3$. Platten aus Chlf., F. 78°, ll. in Ä., A., unl. in PAe. und Bzl. (J. Chem. Soc. London **87**. 1888—1906. Dezember 1905. London. St. Thomas' Hospital. Chem. Lab.) POSNER.

Hermann Grossmann und **Leo Wieneke**, *Über den Einfluſs der Temperatur und der Konzentration auf das spezifische Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper. Erste Mitteilung.* (Vgl. S. 227.) Vff. unternahmen in der vorliegenden Arbeit, die Wein- und Äpfelsäure, wie auch einige ihrer Salze, dann ihre Komplexbildungen mit Borsäure systematisch in Bezug auf ihr spezifisches Drehungsvermögen bei Konzentrations- und Temperaturänderungen zu untersuchen. Bei den Unterss. wurde ein LIPPICH-LANDOLTscher mit einer Heizvorrichtung versehener Polarisationsapp. mit dreiteiligem Gesichtsfeld benutzt. Weinsäure. 1. *Freie Weinsäure.* Im Gegensatz zu KRECKE (Archives néerland. sc. exact. et nat. **7**. 97) konnte gezeigt werden, daſs die Kurven der spezifischen Drehung der Weinsäure zwischen 10—90° in allen behandelten Konzentrationen einen annähernd parallelen und geradlinigen Verlauf nehmen. Die Beobachtungen stimmen in den tieferen Temperaturgebieten gut mit den aus den THOMSENschen Gleichungen abgeleiteten Werten überein.

In wss. Lsg. wirkt Temperatursteigerung, wie Konzentrationsverminderung im Sinne einer bedeutenden Verstärkung der Rechtsdrehung der S. — 2. *Natriumditartrat*, $NaHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$. In Übereinstimmung mit THOMSEN (J. f. pr. Chem. [2] **32**. 213) war mit der Temperaturerhöhung ein merkliches Ansteigen der spezifischen Drehung zu beobachten, mit der Verdünnung jedoch eine Abnahme. Erwärmt man die Lösung von Natriumditartrat, so ist bei 50° ein Maximum der Drehung; von da ab sinkt sie stetig, wenn auch nicht stark. Das Auftreten eines Maximalpunktes findet seine Erklärung in der entgegengesetzten Wrkg. der steigenden Dissociation, die drehungssteigernd wirkt, und der zunehmenden Hydrolyse bei höherer Temperatur. — 3. *Kaliumnatriumtartrat*, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. Der abgelesene Beobachtungswinkel erreicht bei 30° ein Maximum, um dann allmählich abzunehmen; die spezifische Drehung jedoch bleibt von 30° an annähernd konstant. — 4. *Weinsäure und Borsäure*. Folgende Kombinationen wurden optisch untersucht: 3 Tle. Weinsäure + 1 Tl. Borsäure; 2 Tle. Weinsäure + 1 Tl. Borsäure; 1 Tl. Weinsäure + 1 Tl. Borsäure; 1 Tl. Weinsäure + 2 Tle. Borsäure; 1 Tl. Weinsäure + 3 Tle. Borsäure. — Die Zunahme der Molekularrotation bei dem Verhältnis 2 : 1 gegenüber 3 : 1 betrug nur 8,5% in der n. Lsg., während bei dem Verhältnis 1 : 1 ein Ansteigen von 17,6% zu verzeichnen ist, was sich nur durch die Annahme der komplexen *Monoborylweinsäure*, HOOC—CHOH—CHOH—COOBO, erklären läßt. Diese erleidet durch Temperaturerhöhung und Verdünnung hydrolytischen Zerfall:

$$C_4H_5O_6 \cdot BO + 2H_2O \rightleftharpoons C_4H_6O_6 + B(OH)_3.$$

Für jede Konzentration und Temperatur bildet sich ein Gleichgewicht aus, indem in der Lsg. optisch-aktive, komplexe Monoborylweinsäure neben freier Weinsäure und unwirksamer Borsäure vorhanden ist. — Es gelingt nicht mehr, eine n. S., die auf 1 Mol. 2 Mol. Borsäure enthält, darzustellen, was gegen das Vorhandensein einer Diborylweinsäure spricht. Steigerung der Molekulardrehung, wohl durch Zurückdrängung des hydrolytischen Zerfalls der Monoborylweinsäure, beträgt noch 12,9° in der $^1/_2$-n. Lsg. — Steigerung der Molekulardrehung durch ein weiteres Molekül Borsäure beträgt für die $^1/_4$-n. Lsg. nur noch 6,7°. Als sicher erwiesen ist nur die Existenz einer Monoborylweinsäure anzusehen. Diese ist bis zu einem gewissen Grade elektrolytisch dissoziiert, und dem komplexen Anion ($C_4H_5O_6 \cdot BO$)' entspricht die große Steigerung der Drehung. — 5. *Natriumditartrat und Borsäure*. Neben dem Salze $Na \cdot BO \cdot C_4H_4O_6$ (HÄDRICH, Z. f. physik. Ch. **12**. 496; C. **93**. II. 1042) ist die Existenz eines Natriumborylditartrats höchst wahrscheinlich, während die borsäurereicheren Komplexverbb. unwahrscheinlich ist. Mit fortschreitender Verdünnung, wie auch durch Temperaturerhöhung erleidet das Natriumboryltartrat starke Hydrolyse. — 6. *Brechweinstein*. In Übereinstimmung mit der Angabe HÄDRICHs konnte die Unabhängigkeit der Molekulardrehung von der Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur gefunden werden. Mit der Temperaturerhöhung tritt eine merkliche Hydrolyse auf. — 7. *Weinsäure und Pyridin*. Es gibt ein saures und ein neutrales Pyridiniumtartrat. Wie das Natriumditartrat, so zeigt auch das saure Salz das Auftreten eines Maximalpunktes wenigstens in hinlänglich verd. Lsgg. — Die Molekulardrehungen des sauren und des neutralen Pyridiniumtartrats entsprechen denen der sauren und neutralen Alkalitartrate.

Äpfelsäure. 1. *Freie Säure*. Wie die Weinsäure, zeigt auch die Äpfelsäure in allen Konzentrationen einen regelmäßigen parallelen Verlauf der Kurven der spezifischen Drehung. Das Ammoniumdimalat verhält sich analog der S. (vgl. THOMSEN, J. f. pr. Chem. [2] **35**. 155; C. **87**. 449, und SCHNEIDER, LIEBIGs Ann. **207**. 261; C. **81**. 450) und bei der Verdünnung tritt eine Erhöhung der Drehung, wenn auch nicht so stark wie bei der freien S., ein. — 2. *Äpfelsäure*

und Borsäure. Die Erhöhung der Molekulardrehung in einer Lsg. von 2 Mol. Äpfelsäure und 1 Mol. Borsäure betrug gegenüber der freien S. 4°. Mit der Verdünnung sinkt die Drehung von —4,9 auf —4,7° in der $^1/_2$-n. auf —4,3° in der $^1/_4$-n. Lsg. Die anfängliche Steigerung der Molekulardrehung bei Erwärmen läfst bei höheren Temperaturen etwas nach. Hydrolyse scheint vorzuliegen. In der Anordnung 1 : 1 liegen die Verhältnisse ähnlich. Die Existenz einer komplexen Monoboryläpfelsäure ist wahrscheinlich, wenn auch längst nicht so ausgeprägt wie bei der Monoborylweinsäure. Die Hydrolyse tritt leicht ein. Borsäurereichere komplexe Äpfelsäuren sind unwahrscheinlich. Das Ammoniummonoborylmalat zeigt ein Maximum der Drehung bei bestimmter Temperatur. — 3. *Äpfelsäure und Pyridin.* Mit Pyridin bilden sich die sauren und neutralen Malate. Mit der Verdünnung wie bei Temperaturerhöhung findet eine fortgesetzte Abnahme der Drehung derselben statt. (Z. f. physik. Ch. **54**. 385—427. 30/1. 1906. [Aug. 1905.] Münster i/W. Chem. Inst. der Univ.) RONA.

Hugo Haerdtl, *Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Crotonaldehyd.* Cyanessigsäure gibt mit Crotonaldehyd bei 6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad im CO_2-Strom die *Cyancarbonsäure* $C_7H_7O_2N = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$; (*Cyansorbinsäure*); gelbe Nadeln (aus W. oder Chlf.), F. 163° unter Zers. u. Braunfärbung; addiert 2 Atome Br, mehr Br wirkt substituierend; wird durch HCl nicht angegriffen; bei der Verseifung mit KOH entsteht ein amorpher, brauner, in Pyridin u. Eg. l., harzartiger Körper, der in Sodalsg. unl. ist, damit nicht CO_2 entwickelt, unl. in NaOH ist u. mit Barytwasser ein Salz, $Ba(C_4H_5O_2)_2$ (?) gibt. — Das Ba-Salz der Cyancarbonsäure enthält nach dem Trocknen $^1/_2$ Mol. Kristallwasser. — *Verbindung* $C_7H_7O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$ (?), weifses, kristallinisches Pulver (aus Chlf.), F. 154—156°; *Nitril der Sorbinsäure*, $C_6H_7N = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CN$; aus der Cyancarbonsäure $C_7H_7O_2N$ bei 150—160°; acetonitrilähnlich riechende, ziemlich leicht bewegliche Fl.; Kp_{12}. 50—60°; verharzt beim Stehen. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1391—1402. 28/11. [25/5.*] 1905. Wien. Univ.-Lab. von AD. LIEBEN.) BLOCH.

Zd. H. Skraup, *Über Stärke, Glykogen und Zellulose.* Auf Grund von experimentellen Unterss. von **E. Geinsperger**, **E. v. Knaffl**, **Franz Menter** und **H. Sirk**. Zur Best. der *Molekulargröfse der Polysaccharide*, für welche physikalische Methoden bisher im Stich gelassen, chemische Methoden zu kleine Werte geliefert haben, wendete Vf. die Einw. von Essigsäureanhydrid, das mit HCl-Gas gesättigt war, an; es liefs sich nach früheren derartigen Versa. erwarten, dafs Spaltung unterbleibt, neben Acetyl Cl eintritt, und der Acetylglucose ähnliche Verbb. entstehen. Die Best. des Cl-Gehaltes konnte dann, vorausgesetzt, dafs nur ein einziges Cl-Atom eingetreten, einen Mafsstab der fortschreitenden Reinigung und die Grundlage zur Berechnung des Mol.-Gew. abgeben. Andererseits konnte aber Essigsäureanhydrid wie bei Ggw. von H_2SO_4 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2413; C. **99**. II. 752) auch bei Ggw. von HCl zersplitternd wirken. Bei ganz energischer Einw. liefsen sich durch einen der Hydrolyse analogen Vorgang (*Acetolyse*), gechlorte Acetylverbb. von Glucose oder von Disacchariden, bei gemäfsigter Rk. Acetochlorverbb. von jenen Zwischenstufen, die bei der Hydrolyse durch Enzyme oder verd. SS. entstehen, bei der Stärke z. B. von Dextrinen, erwarten, deren Reindarst. ebenfalls an der Konstanz des Cl-Gehaltes kontrollierbar sei, u. deren Mol.-Gew. daraus als Minimalzahl berechnet werden könne. Diese Erwartungen sind zum grofsen Teile eingetroffen.

Nach **F. Menter** geht lösliche *Stärke*, im achtfachen Gewicht Essigsäureanhydrid suspendiert, beim Sättigen mit HCl bei —20° nach viermonatlichem Stehen bei Zimmertemperatur zum grofsen Teil in *Acetylchlorglucose* (l. in Bzl.) über; nach

von der Zus. der *Acetylchlormaltose* nachweisen; wird nur 14 Tage stehen gelassen, so ist das Hauptprod. eine *Verb.* $C_{74}H_{99}O_{49}Cl = C_{36}H_{43}O_{30}Cl(COCH_3)_{19}$ vom konstanten Cl-Gehalt 1,92 ($[\alpha]_D = 186{,}20$), die mit alkoh. Kali in ein *Erythrodextrin* $C_{36}H_{62}O_{31}$ ($[\alpha]_D = +160{,}8°$, zeigt Reduktionsvermögen, färbt Jodlsg. weinrot, reagiert nicht mit Phenylhydrazin; 1 g reduziert 26,1 ccm FEHLINGscher Lsg.) übergeführt werden konnte. Das obige Acetat gab in Benzollsg. durch Siedepunktserhöhung als Mol die Werte 1700—2000 (berechnet 1830), das freie Erythrodextrin in wss. Lsg. aber viel zu niedrige Zahlen (berechnet 990, gefunden 260—300). Dieses Erythrodextrin stimmt im wesentlichen mit dem Erythrodextrin von PREGL (durch Acetylierung der Stärke bei Ggw. von konz. H_2SO_4 erhalten) überein, u. man kann daher annehmen, daſs *Erythrodextrine* wirklich bestehen und nicht Gemenge von Achroodextrin u. Amylodextrin sind. — Wurde bei denselben Gewichtsverhältnissen mit HCl-Gas bei 0° gesättigt, so war nach 14tägigem Stehen oder bei einstündigem Schütteln bei 40° eine Verb. von etwa 0,5% Cl entstanden; wurde bei Zimmertemperatur nur bis zur Lsg. der Stärke geschüttelt, so sank der Cl-Gehalt auf 0,15% u. verminderte sich bei der Reinigung auf 0,0375%, so daſs vermutlich im wesentlichen acetylierte Stärke entstanden ist, der Cl-Verbb. anhaften.

Bei Verss., die Anfangsprodd. der gleichzeitigen Acetylierung und Chlorierung der Stärke zu erhalten, fand H. **Sirk** einen konstant werdenden Cl-Gehalt von 0,268%, aus der Verb. konnte *lösliche Stärke* wieder gewonnen werden; für die *Acetochlorverb.* berechnet sich ein Mol.-Gew. von 13230, für die *lösliche Stärke* selbst ein solches von 7440; sie bestände demnach im Minimum aus 46—50 Resten $C_6H_{10}O_5$. Die *Acetochlorverb.* entsteht bei siebenstündigem Schütteln bei 40° der Suspension von l. Stärke in Essigsäureanhydrid, das bei 0° mit HCl gesättigt war; sie sintert und bräunt sich bei 170°, zers. sich bei 270° unter Gasbildung, ist l. in Essigester, hat $[\alpha]_D = 169°$ und gibt mit Silberacetat Acetylderivate von Abbauprodd. der Stärke und das *Triacetylprod. der l. Stärke*, $C_6H_7O_5(OC\cdot CH_3)_3$; dieses wird aus den Chloracetylierungsprodd. der l. Stärke durch Lg. zuerst abgeschieden, sintert bei 165°, wird dann durchsichtiger, entw. bei 235° Gas, bräunt sich bei 255° und zers. sich dann; l. in Essigester, gibt mit Jodlsg. keine Farbenrk. — Der Cl-Gehalt der Chloracetylprodd. der Stärke steigt mit der Löslichkeit in Bzl.

Zur Darst. von *Glykogen* wurde die Leber eines 4—5 Tage reichlich mit Hafer u. Heu gefütterten Pferdes sofort nach dem Tode in kleine Stücke zerteilt, 10 Min. in 20 l sd., destilliertem W. gekocht, die Leberstücke rasch in einer Wurstpresse zu Brei zerkleinert, dieser in dem W., dem jetzt 200 g KOH zugefügt waren, bis zur vollständigen Lsg. der Lebersubstanz weiter gekocht; die abgekühlte Lsg. (15 l) wurde durch abwechselnden Zusatz von Quecksilberjodidjodkalium und HCl vom Eiweiſs befreit, das Glykogen aus dem Filtrat durch das doppelte Volumen von 96%ig. A. ausgefällt, dekantiert, wiederholt mit starkem A. übergossen, abgesaugt, mit absol. A. u. Ä. nachgewaschen u. aus W. mit A. umgefällt; es ist ein weiſses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, ll. in W. mit weiſser Opaleszenz, unl. in Ä., die wss. Lsg. färbt sich mit Jodjodkalium braunrot, die Farbe verschwindet beim Erhitzen u. kehrt beim Erkalten zurück; es löst $Cu(OH)_2$ in alkal. Lsg., ohne es zu reduzieren, gibt mit Benzoylchlorid u. NaOH einen weiſsen Nd., der in W., A., Ä., Aceton, Essigester u. Bzl. unl. ist. — Nach E. v. **Knaffl** führt die schonende Einw. des Gemisches von Essigsäureanhydrid (9-fache Menge) und HCl (Sättigung bei —12°) auf das Glykogen (bei Zimmertemperatur 20 Stdn. mit der Maschine geschüttelt) zu einem *Acetylchlorderivat* vom Cl-Gehalt 0,15% u. dem Mol.-Gew. 23630; es ist weiſs, amorph, ll. in Bzl., Chlf., Eg., Essigester, Aceton, unl. in W., A. und Ä. u. gibt mit Silberacetat ein *Triacetat*, $C_6H_7O_5(COCH_3)_3$, das weiſs, amorph, ll. in Bzl., Chlf., Eg., Essigester, Aceton, unl. in W., A. und Ä ist; $[\alpha]_D = +132{,}24°$,

Tropfen zusammen; beim Verseifen dieses Acetylesters mit alkoh. Kali entsteht ein *dextrinartiges* Abbauprod. vom Mol.-Gew. 16350 (also $[C_6H_{10}O_5]_{100}$); weifses, amorphes Pulver, sll. in W. mit kaum merklicher Trübung; die wss. Lsg. färbt sich mit Jodjodkaliumlsg. braunrot, mehr gelblich als beim Glykogen, und klar; reagiert nicht mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg., löst $Cu(OH)_2$ in alkal Lsg. und reduziert es in geringem Grade; $[\alpha]_D$ = 192,1; 100 Tle. A. von 50% lösen 1,14—1,17 Tle., während 100 Tle. A. von 50% 0,03—0,10 Tle. Glykogen lösen. — Das Glykogen hat demnach noch ein höheres Mol.-Gew. als dieses Abbauprod.

Nach **E. Geinsperger** ergibt *Zellulose* (Filtrierpapier) mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid, das bei —15° mit HCl gesättigt war, bei 48-stdg. Stehen eine *Chloracetylverb.* $(C_6H_7O_2)_{34}(CO_2CH_2)_{101}Cl$ (?), aus deren Cl-Gehalt für das Zellulosemolekül die empirische Formel $(C_6H_{10}O_5)_{34}$ (Mol.-Gew. 5508) sich berechnet; dieses Mol.-Gew. ist vielleicht etwas zu klein, wahrscheinlich ist das wirkliche der Ordnung nach nicht gröfser als das für die lösliche Stärke u. für Glykogen gefundene (vgl. NASTUKOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2242; C. **1900**. II. 430); nach 14-tägiger Einw. bildet sich *Acetochlorbiose*, $C_{28}H_{35}O_{18}Cl$, weifse, mkr. Nadeln, F. 195°, $[\alpha]_D$ = +75,21°, ll. in h. Bzl. u. A., sll. in k. Chlf. u. Essigester. — Aus der Chloracetylverb. $(C_6H_7O_2)_{34}(CO_2CH_2)_{101}Cl$ und Silberacetat entsteht ein gut kristallisierendes *Isomeres des Zellobioseacetats*, das aus Zellulose, Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 sich bildet; das Isomere hat F. 200°, $[\alpha]_D$ = —30,05°, während *Zellobioseacetat* $[\alpha]_D$ = +43,64° hat; die Verss., aus dem Isomeren die Biose durch Verseifung zu erhalten, mifslangen. — Über experimentelle Einzelheiten wolle man im Original nachsehen. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1415—72. 28/11. [13/7.*] 1905. Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

BLOCH.

E. Warburg und **T. Noda**, *Über die Zersetzung des Kohlendioxyds durch die Spitzenentladung.* Die Angaben früherer Forscher widersprechen sich etwas bezüglich der gebildeten Ozonmenge; voraussichtlich ist das gebildete Ozon bei der Versuchsanordnung von THÉNARD durch die KOH zers. worden. Die Vff. wenden eine Differentialmethode zur Best. der zers. CO_2- u. der gebildeten O_2-Mengen an. Die Spitzenelektrode ist ein dicker Cu-Draht mit vielen Doppelspitzen, der zwischen zwei Halbcylindern aus Messing steht. Bei negativem Spitzenpotential werden 3% CO_2 zers., wobei 19% des freigemachten O_2 ozonisiert werden. 1 Mol. CO_2 braucht 5220 Coulomb zur Zers. (später mehr, weil Rückbildung eintritt). Aus dem kleinen Coulombwert folgt, dafs die Zers. des CO_2 durch die stille Entladung kein elektrolytischer Prozefs ist. Nur ca. 1,1% der Stromarbeit wird zur Zers. verbraucht. Von der Stromarbeit im Glimmlicht, dem Herd der chemischen Aktion, werden nur ca. 11% zur Zers. verwendet. Bei positivem Spitzenpotential ist der Coulombverbrauch und der Betrag der Ozonisierung etwas kleiner. Die scheinbare, d. h. unter Vernachlässigung der Ozonbildung berechnete, zers. Molekülzahl ist nur von der entladenen Elektrizitätsmenge, nicht von der Stromstärke abhängig. Mit abnehmender D. nimmt die scheinbare Coulombzahl pro Mol. zers. Kohlendioxyds zu. Wie beim Ozon nimmt also die Wrkg. der stillen Entladung mit abnehmender D. ab. Mit steigender Temperatur nimmt die scheinbare Coulombzahl pro Mol. ab. Platinierung der Elektroden ist kaum von Einfluſs. (Ann. der Physik [4] **19**. 1—13. 18/1. 1906. [Nov. 1905.] Charlottenburg.)

W. A. ROTH-Berlin.

James Ernest Marsh und **Robert de Jersey Fleming-Struthers**, *Kondensation von Ketonen mit Quecksilbercyanid.* (J. Chem. Soc. London **87**. 1878—82. Dez. 1905. Oxford. Univ.-Lab. — C. **1906**. I. 229.)

POSNER.

A. Hantzsch, *Die Cyanursäure als Pseudosäure.* Dafs die *Cyanursäure* als

der Gruppen CO·NH in C(OH):N die n. Salze von der Form C(OMe):N erzeugt, ist bisher wahrscheinlich geworden, aber nicht direkt bewiesen. Dafs die erste Gruppe CO·NH sich in wss. Lsg. wie die einer Pseudosäure verhält, wird dadurch wahrscheinlich, dafs die sehr schwache und daher nur als einbasische S. dissociierende Cyanursäure einen mit steigender Temperatur steigenden Temperaturkoeffizienten besitzt, eine Eigentümlichkeit, die für viele SS. mit Ionisationsisomerie charakteristisch ist. Dafs die dritte, d. h. die nach Überführung von 2 Gruppen CO·NH in die Salzform C(OMe):N noch übrig bleibende Gruppe CO·NH bei der Salzbildung zu C(OMe):N isomerisiert wird, wird durch folgende Beobachtungen des Vfs. bewiesen. Die Cyanursäure verhält sich gegenüber den stärksten Basen bei gewöhnlicher Temperatur nur als zweibasische S.; gegen 100° aber verwandelt sie sich in alkal. Lsg. in eine dreibasische S. In mäfsig kons. Natron löst sich die Cyanursäure bei gewöhnlicher Temperatur klar auf; aus dieser Lsg., welche nachweislich nur sekundäres Salz, $[C(ONa):N]_2[CO·NH]$, enthält, wird aber beim Erhitzen tertiäres Salz, $[C(ONa):N]_3$, gefällt, das nunmehr von der Mutterlauge auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr gel. wird. Ähnliches gilt auch für die Erdalkalisalze. Am augenfälligsten erscheinen die Verhältnisse bei den Ag-Salzen: bei gewöhnlicher Temperatur wird aus Lsgg. ($C_3H_3O_3N_3 + 2NaOH$) natürlich rein weifses Disilbersalz gefällt; aus Lsgg. ($C_3H_3O_3N_3 + 3NaOH$) entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein braunes Gemisch von Disilbersalz u. Silberoxyd, bei 100° aber weifses Trisilbersalz, ja das braune Gemisch verwandelt sich beim Kochen unter W. in ein weifses Trisilbersalz.

Auch durch Leitfähigkeit läfst sich nachweisen, dafs in der wss. Lsg. des Trinatriumcyanurats oder in der damit identischen Lsg. von $C_3H_3O_3N_3 + 3NaOH$ bei gewöhnlicher Temperatur ein Mol. freies Natron, also nur das Dinatriumsalz vorhanden ist. Verdunstet man eine solche Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, so bleibt ein Gemisch von Dinatriumsalz u. freiem Natron zurück. Man kann diese Erscheinung auch als eine mit der Temperatur abnorm veränderliche Hydrolyse der Cyanurate betrachten. Denn die Salze $C_3O_3N_3Me_3$ sind bei gewöhnlicher Temperatur total hydrolysiert in $C_3O_3N_3Me_2H + MeOH$; während aber nun bei zunehmender Temperatur in n. Fällen die Hydrolyse zunimmt, findet hier das Gegenteil statt, und zwar infolge der intramolekularen Umlagerung:

$$CO·NH + NaOH \longrightarrow C(ONa):N + H_2O.$$

Eine Abnahme der Hydrolyse von Alkalisalzen bei Zunahme der Temperatur ist also ein neues Kriterium einer intramolekularen Umlagerung.

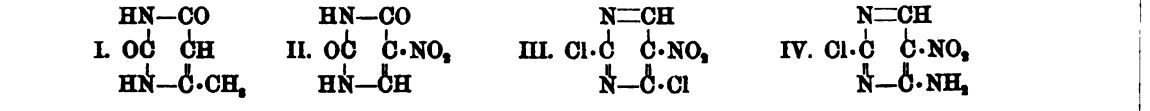
Der Kristallwassergehalt der Cyanurate wird nicht nur von der Temperatur in dem bekannten Sinne beeinflufst, dafs bei höherer Temperatur die wasserärmeren Salzhydrate gefällt werden, sondern in ganz ähnlicher Weise auch durch Hydroxylionen. So werden aus einer Lsg. ($C_3O_3N_3H_3 + 2NaOH$) durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ in der Kälte die Trihydrate; $C_3O_3N_3(Ca, Ba)H + 3H_2O$, in der Hitze die Monohydrate, $C_3O_3N_3(Ca, Ba)H + H_2O$, gefällt; dagegen werden aus einer Lsg. ($C_3O_3N_3H_3 + 3NaOH$) bei gewöhnlicher Temperatur nur die Monohydrate, nicht die Trihydrate gefällt. Die Trihydrate, z. B. $C_3O_3N_3CaH + 3H_2O$, können durch Erhitzen im Thermostaten oder auch durch Kochen mit W. in die Monohydrate übergeführt werden; es gelingt aber nicht, die Monohydrate bei gewöhnlicher Temperatur in die Trihydrate zurückzuverwandeln. Die meisten hydratischen Cyanurate halten 1 Mol. H_2O so fest, dafs sie nicht ohne Zers. entwässert werden können; doch hängt diese Festigkeit von der Natur des Metalles ab; z. B. kann das sekundäre Ag-Salz ohne Schwierigkeit entwässert werden.

Vom Magnesium existiert nur ein primäres Cyanurat, vom Aluminium kein

säure als S., teils aber auch darauf, daſs zur Umwandlung der indifferenten Gruppe CO·NH in die salzbildende C(OH):N eine mit steigender Umwandlung steigende Konzentration an Hydroxylionen erforderlich ist, die von so schwachen Basen nicht mehr erreicht wird.

Im experimentellen Teile der Abhandlung werden die folgenden Salze beschrieben. Primäre Cyanurate. $NH_4(C_3O_3N_3H_2) + H_2O$. — $ca(C_3O_3N_3H_2) + 4H_2O$. Nadeln, merklich l. in h. W. — $mg(C_3O_3N_3H_2) + 7H_2O$. Nadeln, sl. in h. W. — Sekundäre Cyanurate. $Na_2(C_3O_3N_3H) + H_2O$. Nadeln aus W. — $Ca(C_3O_3N_3H) + 3H_2O$. — $Ca(C_3O_3N_3H) + H_2O$. — $Ba(C_3O_3N_3H) + 3H_2O$. — $Ba(C_3O_3N_3H) + H_2O$. — $Ag_2(C_3O_3N_3H) + H_2O$. — $Ag_2(C_3O_3N_3H)$. — Tertiäre Cyanurate. $Na_3C_3O_3N_3 + H_2O$. Nadeln, wird bei 120° wasserfrei; ist in wss. Lsg. hydrolysiert in Mono-, bezw. Dinatriumsalz und freies Natrion. — $ca_3C_3O_3N_3$. — $ba_3C_3O_3N_3$. — $Ag_3C_3O_3N_3$. Nadeln aus Eg., ist gegen W. beständig, wird aber von NaOH in Disilbercyanurat und Ag_2O zers. — Das O-Merkurisalz, $C_3N_3(O\cdot hg)_3$, wird aus der Lsg. ($C_3O_3N_3H_3 + 3NaOH$) bei 0° durch Merkuriacetat frei von N-Merkurisalz gefällt; Merkurichlorid dagegen liefert ein Gemisch von O- und N-Merkuricyanurat. Aus freier Cyanursäure und Sublimat bildet sich entgegen der Angabe von HANTZSCH, BAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2721; C. **1903**. II. 696) nicht das N-Salz, sondern die *Verb.* $2C_3O_3N_3H_3\cdot HgCl_2 + 4H_2O$, Blättchen, ll. in k. W. — Zu berichtigen ist auch die Angabe von BADER (Z. f. physik. Ch. **6**. 310; C. **90**. II. 937) wonach die Dissociationskonstante *K* der Cyanursäure bei 25° 0,000038 betragen soll; nach dem Vf. ist der richtige Wert 0,000018. Cyanursäure ist also gerade 100mal so schwach als Essigsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 139—53. 27/1. 1906. [27/12. 1905.].) PRAGER.

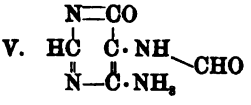
Oskar Isay, *Eine Synthese des Purins*. Das vom Vf. zur Gewinnung der bereits von E. FISCHER aus der Harnsäure dargestellten Muttersubstanz der Purinkörper angewandte Verf. schloſs sich an die von GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1246; C. **1901**. I. 1279) durchgeführte Synthese des 6-Methylpurins an, ermöglichte aber leider keine leichte Bereitung gröſserer Mengen der interessanten Substanz, da schon die Ausbeuten an Ausgangsmaterial und dessen Dichlorderivat relativ gering waren. — Das *4-Methyluracil* (I.) wurde nach BEHREND (LIEBIGS Ann. **240**. 4) und LEHMANN (LIEBIGS Ann. **251**. 238) in *5-Nitrouracil* (II.) übergeführt und durch Umkristallisieren aus h. W. von Resten der intermediär entstehenden 5-Nitrouracil-4-carbonsäure getrennt. — Beim Kochen mit $POCl_3$ bleibt die Nitroverb. unverändert; auf Zusatz von PCl_5 tritt allerdings rasch Lsg. ein, doch ist die Ausbeute an dem gesuchten *2,4-Dichlor-5-nitropyridin* (III.) hierbei



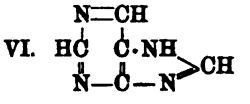
sehr gering. Etwa 34—41% an gereinigtem Dichlorprod. werden erzielt, wenn man 1 g Nitrouracil mit 8 ccm frisch destilliertem u. mit 2 Tropfen rauchender HCl versetztem $POCl_3$ unter ständigem Schütteln nur so lange (18—20 Min.) im Rohr auf 185° erhitzt, bis klare Lsg. erfolgt ist, dann aus der schwach braunroten Fl. im Vakuum bei 55° $^2/_3$ des $POCl_3$ abdestilliert, auf viel Eis ausschüttet, ausäthert, den Ä. mit wenig Na_2CO_3, hierauf mit $CaCl_2$ behandelt und das beim Verdampfen desselben hinterbleibende rote Öl im Vakuum fraktioniert. Schuppenförmige Blättchen aus der gleichen Gewichtsmenge w. A., Ä., Lg. oder PAe.; F. 29,3°; Kp_{55}. 153 bis 155°; der Dampf riecht stechend und greift die Augen heftig an.

wird, wie auch in analogen Fällen, das Halogenatom in Stellung 4 ausgetauscht, und es bildet sich zu ca. 90% der Theorie *4-Amino-5-nitro-2-chlorpyrimidin* (IV.). Vierkantige Säulen aus 360 Tln. sd. W., bezw. dünne, leicht verfilzende, beiderseitig abgeschrägte Nadeln aus 96 Tln. sd. A., die sich bei 205° dunkel färben u. bei 217° zers.; wl. in Bzl., Aceton; unzers. l. in konz. SS.; dagegen in Alkalien mit gelber Farbe unter Zers. l.; die wss. Lsg. reagiert neutral u. wird von $AgNO_3$ auch beim Kochen nicht verändert. — Das Aminonitrochlorpyrimidin greift die Schleimhäute heftig an und brennt auf empfindlichen Hautstellen. Trägt man es in rauchende HJ ein, so fällt ein schwarzes Perjodid aus, das von PH_4J langsam entfärbt wird. Festes KOH scheidet aus dem erhaltenen Jodhydrat das *4,5-Diaminopyrimidin*, $C_4H_6N_4$, in glitzernden Nadeln ab, die mittels Essigester oder Vakuumdestillation von beigemischtem KJ getrennt werden. Das Diamin geht hierbei als gelbliches Öl über, das zu sternförmig gruppierten Nädelchen (u. Mk. sechsseitige, schraffierte Säulen) erstarrt; F. 202,5°; Kp_{23}. 229°; mit stark alkal. Rk. in W. sll.; ll. in A., A. + Ä., Bzl., Aceton, Essigester; unl. in Ä.; aus den Lsgg. in HCl u. HBr fallen das Hydrochlorat u. -bromat bald in derben, in W. ll. Säulen aus. — Au-Salz. Knollenförmig verwachsene Nadeln. — Pt-Salz, $(C_4H_6N_4)_2H_2PtCl_6$. Orange Stäbchen. — Pikrat, $C_4H_6N_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Verästelte Prismen, die sich beim Umlösen aus A. in broncefarbene Blättchen umwandeln und bei 264° zers. — Nitrat. Spießige Nadeln aus verd. HNO_3. — An der Luft oxydiert sich die Base langsam unter Braunfärbung; beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure geht sie in *4-Amino-5-formylaminopyrimidin* (V.) über, das beim Übersättigen der h., konz., wss. Lsg. des Formiats mit NH_3 in Prismen gefällt wird. Abgeschrägte Blättchen aus A.; F. 198°; in W. mit alkal. Rk. l. — ein Beweis, daß die Formylgruppe am NH_2-Rest in Stellung 5 haftet, da nur Pyrimidine mit freier Aminogruppe in Stellung 4 (oder 6) dem W. alkal. Rk. erteilen. — Erhitzt man die Formylverb. im CO_2-Strom auf 210°, so anhydrisiert sie sich zu *Purin* (VI.), das den F. 212° u. auch die sonstigen, von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2550; C. **98**. II. 1172) erwähnten Eigenschaften aufwies.

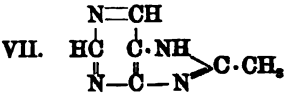
Bei analoger Behandlung mit Acetanhydrid geht das Diamin in *8-Methylpurin* (VII.) über; Nadelsterne, die erst bei 265—266° schm., also unter den Methylpurinen



V.



VI.

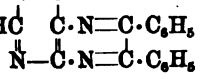


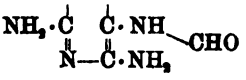
VII.

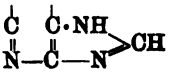
den höchsten F. zeigen; sl. in W., ohne ihm Rk. zu erteilen; ll. in w. A.; sll. in Nitrobenzol, Essigester; unl. in Ä. — Chlorhydrat. In W. sll. Prismen aus konz. HCl. — Jodhydrat. Nadeln aus konz. HJ; ebenfalls sll. in W. — Nitrat. Kugelige Aggregate aus starker HNO_3. — Pt-Salz, $C_5H_6N_4 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe, rechteckige Tafeln. — KOH und NaOH fällen feinkristallin., in W. ll. Ndd. — Beim Erhitzen mit $1^1/_2$ Tln. *Harnstoff* auf 185° geht das 4,5-Diaminopyrimidin unter NH_3-Entw. in *8-Oxypurin*, $C_5H_4ON_4$, über; Nadeln aus A.; F. ca. 312° [E. FISCHER, L. ACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2213; C. **97**. II. 1002: 319° (korr.)]. — Mit *Thiocarbamid* entsteht bei 220° analog das *8-Merkaptopurin*, $C_5H_4N_4S$; lanzettförmige Nadeln aus A.; färbt sich bei 268° braun u. zers. sich dann unter Entw. nach verbranntem Kautschuk riechender Dämpfe; sll. in h. A.; wl. in Ä., W.; die letztere Lsg. reagiert schwach sauer und gibt mit $HgCl_2$ eine amorphe, mit $AgNO_3$ eine kristallin. Fällung. In Ätzalkalien, auch NH_3, ist das Merkaptan ll.; von HCl wird es schwieriger aufgenommen; $HAuCl_4$ fällt aus der Lsg. gelbbraune Flocken. — Bei kurzem Erhitzen mit 2 Tln. *Benzil* auf 175° liefert das 4,5-Diaminopyrimidin ein *Azin*

färbung bei 170,5° zu einer dunklen Fl., aus der bei weiterem Erhitzen rotgoldene Teilchen herausublimieren; ll. in A., Bzl.; wl. in Ä.; unl. in W., KOH; die alkoh. Lsg. erscheint im auffallenden Licht karminrot, im durchfallenden olivgrün; beim Zerreiben werden die Kristalle stark elektrisch.

Erhitzt man das 2,4-Dichlor-5-nitropyrimidin mit alkoh. NH_3 2 Stdn. im Rohr auf 100°, so wird auch das Halogenatom in Stellung 2 ersetzt, und es resultiert *2,4-Diamino-5-nitropyrimidin*, $(NH_2)_2C_4HN_2(NO_2)$, zu 82—86% der Theorie. Rhombische Säulen aus 1500 Tln. sd. W.; schm. bei 260° noch nicht, sublimiert bei stärkerem Erhitzen unter mäfsiger Zers. mit citronengelber Farbe; sl. in A., Ä., Eg.; ll. in verd. HCl und H_2SO_4, schwerer in HNO_3; die wss. Lsg. reagiert neutral u. reduziert FEHLINGsche Fl. nicht. — Chlorhydrat. Im h. W. l. Nadelknollen. — Pt-Salz. Derbe, gelbrote Kristalle. — Au-Salz. Gelbe, ll. Blättchen. — Sulfat. Schief abgeschnittene Stäbchen; F. 201°. — Nitrat. Kristalldrusen; zers. sich gegen 213°. — Pikrat. Schmale, schief abgeschnittenene Blättchen, die sich bei 260° noch nicht verändern. — Von $SnCl_2$ + HCl wird das Diaminonitroderivat zum *2,4,5-Triaminopyrimidin*, $C_4HN_2(NH_2)_3$, reduziert, welches aus der konz. Lsg. des Chlorhydrats durch 33%ig. KOH in Nädelchen gefällt wird. Es sintert bei 176° und schm. bei 179°, während der F. des isomeren 2,4,6-Triaminopyrimidins aus Barbitursäure (GABRIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3364; C. **1901**. II. 1172) bei 245 bis 246° liegt. Die neue Base ist in W. mit stark alkal. Rk. sll.; die wss. Lsg. reduziert FEHLINGsche Fl. unter Ausfällung eines schwarzen Pulvers und scheidet auch aus $HAuCl_4$ das Metall ab; Aceton und A. lösen unter Rotfärbung; in Chlf., Ä. und PAe. ist das Triamin fast unl.; aus der Lsg. in verd. SS. fallen alsbald die wl. Salze aus. — Chlorhydrat. Rhombische Blättchen; l. in W. u. konz. HCl. — Pt-Salz. Gelbe Prismen. — Sulfat. Spiefsige Nadeln. — Nitrat. Kurze Stäbchen. — Pikrat, $C_4H_7N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Metallisch glänzende, abgeschrägte Prismen aus viel W.; zers. sich bei 264°. — Beim Eindampfen mit verd. HNO_3 liefert die Base einen karminroten, sich mit NH_3 purpurn färbenden Rückstand (Murexid); auch an der Luft färbt sie sich lebhaft rot. — Das bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit wasserfreier Ameisensäure entstehende *Formylderivat* (IX.) mufs die CHO·NH-Gruppe in Stellung 5 enthalten, denn es ist in W. mit alkal. Rk. l. und vermag durch H_2O-Abspaltung sich zu einem Purinderivat zu kondensieren. Aus der wss. Lsg. des Formiats wird das Formylderivat durch NH_3 kristallinisch gefällt; es schm. bei 224°, um unter H_2O-Abspaltung rasch wieder zu erstarren; wl. in h. A., ll. in verd. HCl. Letztere Lsg. scheidet alsbald das Chlorhydrat in haarfeinen Nadeln ab, gibt mit H_2PtCl_6 gelbe Kristalldrusen, mit $HAuCl_4$ einen undeutlich kristallin. Nd. und mit Na-Pikrat gelbe, gesähnte Stäbchen. — Beim Erwärmen von IX. auf 300°, Evakuieren nach beendigter Wasserdampfentw. und Erhitzen über freier Flamme erhält man das *2-Aminopurin* (*Isoadenin;* X.) in radial gelagerten, spiefsigen Nadeln,

VIII. 

IX. 

X. 

die sich im Gegensatz zum Adenin (6-Aminopurin) mit Zink + HCl nicht purpurrot färben. Das Isoadenin ist mit der Verb. identisch, die TAFEL und B. ACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1177; C. **1901**. I. 1285) durch elektrolytische Reduktion von Guanin (2-Amino-6-oxypurin) zu Desoxyguanin (2-Amino-1,6-dihydropurin) und nachfolgende Oxydation mit Brom gewonnen haben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 250—65. 27/1. 1906. [23/10.* 1905.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

F. H. Van der Laan, *Quantitative Untersuchung über die Bromierung von*

Toluol. Vf. hat die Einw. von Br auf Toluol so gelenkt, daſs im wesentlichen nur o- und p-Bromtoluol, sowie Benzylbromid entstanden, indem er stets 3 ccm Br auf 50 ccm Toluol wirken lieſs, u. hat dann den Einfluſs von Temperatur, einigen Brom-überträgern und Licht zu ermitteln gesucht. Im Folgenden sind einige Versuchsreihen wiedergegeben, in denen die Prozentzahlen jeweils der Reihe nach die in Reaktionsprod. aufgefundenen Mengen o- und p-Bromtoluol und Benzylbromid ausdrücken, die in der Rk. verwendete Menge Katalysator aber in Mol. per Mol. Br angegeben sind: Ohne Überträger im Dunkeln bei 25° 35,5%, 53,9%, 10,6%, bei 50° 23,5%, 32,8%, 43,7%, bei 75° 6,2%, 7,5%, 86,3%, im Dunkeln bei 50° mit 0 $SbBr_3$ 23,5%, 32,8%, 43,7%, mit 0,0017 $SbBr_3$ 22,4%, 33,4%, 44,2%, mit 0,004 $SbBr_3$ 24,0%, 37,8%, 38,2%, mit 0,016 $SbBr_3$ 26,0%, 42,0%, 32,0%, mit 0,35 $SbBr_3$ 28,0%, 44,1%, 27,9%, mit 0,089 $SbBr_3$ 81,3% o- und p-Verb. 18,7%.

In den folgenden Zahlenreihen bedeutet die erste Prozentzahl jeweils die Menge Benzylbromid im Reaktionsprod., während die beiden anderen %-Zahlen das Verhältnis der o- u. p-Verb. zueinander ausdrücken: Im Dunkeln bei 50° mit 0 $AlBr_3$ 43,7%, 41,8 und 58,2%, mit 0,002 $AlBr_3$ 43,1%, 43,9 und 56,1%, mit 0,004 $AlBr_3$ 0,5 (?)%, 44,6 u. 55,4%, mit 0,006 $AlBr_3$ 0%, 44,3 u. 55,7%, mit 0,017 $AlBr_3$ 0%, 49,2 und 50,8%. Im Dunkeln bei 50° mit 0 $FeBr_3$ 43,7%, 41,8 und 58,2%, mit 0,0007 $FeBr_3$ 40,8%, 36,9 und 63,1%, mit 0,001 $FeBr_3$ 7,8% $C_6H_5CH_2Br$, mit 0,002 $FeBr_3$ 0%, 36,0 und 64,0%, mit 0,006 $FeBr_3$ 0%, 37,9 und 62,1%, mit 0,1 $FeBr_3$ 0%, 37,0 und 63,0%.

Aus diesen Verss. geht hervor, daſs unter 17° kein Benzylbromid entsteht, während es über 83° ausschlieſslich gebildet wird. $SbBr_3$ befördert, wenn auch in verhältnismäſsig geringem Maſse, den Eintritt von Br in den Kern und verschiebt zugleich das Verhältnis der o- und p-Verb. etwas zu Gunsten der letzteren. Der Einfluſs von $AlBr_3$ ist sehr groſs. Schon 5 mg Al auf 3 ccm Br_2 verhindert die Bildung von $C_6H_5CH_2Br$ völlig, während sich mit zunehmendem $AlBr_3$-Zusatz zugleich auch die Menge der o-Verb. gegenüber der p-Verb. vermehrt. Dagegen ist es um so bemerkenswerter, das die Hälfte des hier so stark wirkenden $AlBr_3$, 0,002 Mol. auf 1 Mol. Br_2, nahezu ohne Einfluſs auf die Rk. ist. Ganz dieselben Verhältnisse wurden bei $FeBr_3$ gefunden, das nur noch etwas stärker als $AlBr_3$ wirkt. Dieselben Resultate wie mit Al wurden auch mit Aluminiumquecksilber erhalten. Zufügung von 0,02 Mol. PBr_5 auf 1 Mol. Br_2 lieferte bei 50° ein Bromierungsprod. mit 10% Benzylbromid mehr als ohne Überträger, auf das Verhältnis zwischen o- und p-Verb. war es ohne Wrkg.

Unter dem Einfluſs des zerstreuten Tageslichtes verläuft die Bromierung in allen Fällen viel schneller. Die Rk., die bei 25° im Dunkeln nach einer Woche noch nicht beendet war, vollzog sich bei Belichtung in 10 Min. Es schien nur Benzylbromid gebildet worden zu sein, wenn auch, nach seinem D. und E. zu schlieſsen, durch einen höher bromierten Körper etwas verunreinigt. Aus Verss. schlieſst Vf., das es bei Eintropfen von Brom in die 8-fache Menge Toluol bei 80° vollkommen rein erhalten wird. Mit 0,5 g Al auf 3 ccm Br_2 bei 25° unter der Einw. von zerstreutem Sonnenlicht verlief die Bromierung äuſserst heftig. Es entstand kein Benzylbromid, wohl aber auſser den Monosubstitutionsprodd. noch andere mit 2 u. mehr Br. (Chemisch Weekblad **3**. 15—21. 13/1. 1906. [15/12. 23/12.* 1905.] Groningen.) LEIMBACH.

C. Willgerodt und **Max Simonis**, *Zur Kenntnis orthosubstituierter Jodverbindungen mit ein- und mehrwertigem Jod.* A. Abkömmlinge des m-Nitro-p-jodtoluols mit mehrwertigem Jod. Beim Einleiten von Cl in die gekühlte Chlf.-Lsg. des m-Nitro-p-jodtoluols (LIEBIGS Ann. **158**. 344) scheidet sich auf Zusatz von Lg. das *m-Nitro-p-tolyljodidchlorid*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)\cdot JCl_2$, in gelben, glän-

enden Tafeln aus; Zersetzungspunkt 71°. — Durch 6-stdg. Einw. von NaOH auf las Jodidchlorid wird das *m-Nitro-p-jodosotoluol*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)\cdot JO$, als intensiv ot gefärbtes, sehr beständiges Pulver erhalten, das bei 129° verpufft. — *Acetat*, $C_{11}H_{12}O_6NJ$. Hellgelbe, feine Nadeln; explodiert gegen 200°; geht beim Übergiefsen nit A. oder Ä. in die Jodosoverb. über; erweicht in feuchtem Zustande bei 80° u. eginnt sich zu zers. — Basisches Sulfat, $C_{14}H_{14}O_{10}N_2SJ_2$. Blafsgelbe, kristallinische Krusten, zers. sich bei 91°. — Basisches Nitrat, $C_7H_7O_6N_2J$. Schm. bei 132° unter Aufschäumen. — Basisches jodsaures Salz, $C_7H_7O_6NJ_2$. Gelbe Kristallkrusten, beginnt bei 80° sich zu zers., zerfällt bei 130° vollständig. — Basisches Chromat, $C_{14}H_{14}O_{10}N_2J_2Cr$. Orangegelbe Kristalle, Explosionspunkt 94°, zersetzen sich beim Liegen. — Ameisensaures Salz, $C_9H_9O_6NJ$. Orangefarbenes Pulver, verpufft bei 72°. — Durch Verreiben des Jodidchlorids mit NaOH u. NaClO-Lsg. entsteht das *m-Nitro-p-jodotoluol*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)\cdot JO_2$. Lange Nadeln aus W. oder Eg., die bei 196,5° unter heftigem Knall explodieren. — Äquimolekulare Mengen von p-Jodo- und p-Jodoso-m-nitrotoluol geben mit frisch gefälltem Ag_2O u. W. die stark alkal. Lsg. des *Di-m-nitro-p-tolyljodiniumhydroxyds*, $[C_6H_3(CH_3)(NO_2)]_2J\cdot OH$. — Jodid, $C_{14}H_{12}O_4N_2J_2$. Feine Nadeln aus h. W., zers. sich bei 51°. — Aus Jodobenzol, m-Nitro-p-jodosotoluol, Ag_2O und W. wird die stark alkal. Lsg. des *Phenyl-m-nitro-p-tolyljodiniumhydroxyds*, $[C_6H_3(CH_3)(NO_2)]J(C_6H_5)\cdot OH$, erhalten.

Die B. von Verbb. mehrwertigen Jods wird beim p-Jod-m-nitrotoluol durch die zum J o-ständige NO_2-Gruppe nicht beeinträchtigt.

B. m-Amino-p-jodtoluol u. Derivate desselben. Man kocht die alkoh. Lsg. von 25 g m-Nitrojodtoluol 6—8 Stdn. mit dem aus 220 g $FeSO_4$, 750 ccm W. und überschüssigem NH_3 erhaltenen Eisenoxydulhydrat u. entzieht dem nach dem Verjagen des A. zurückbleibendem Schlamm durch wiederholtes Ausziehen mit A. das *m-Amino-p-jodtoluol*, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)\cdot J$. Fast farblose, bei 78° schm. Kristalle aus verd. A., ist sehr empfindlich gegen Luft und Licht; zers. sich bei der Einw. von Wasserdampf gröfstenteils; verharzt mit H_2SO_4. — $C_7H_8NJ\cdot HCl$. Blafsgelbe Nadelbüschel aus A. oder verd. HCl, bräunt sich beim Erhitzen und zers. sich zwischen 90° und 150°. — $C_7H_8NJ\cdot HNO_3$. Rötliche Nadeln. — $(C_7H_8NJ)_2\cdot H_2SO_4$. Nadeln. — Oxalat, $(C_7H_8NJ)_2\cdot C_2H_2O_4$. Flache Nadeln aus A., F. 113°; wird beim Waschen mit Ä. nicht verändert u. beim Erwärmen mit W. hydrolytisch gespalten. — *Acetylverb.*, $C_6H_3J(CH_3)\cdot NH\cdot COCH_3$. Feine, schwer verseifbare Nadeln vom F. 145—146°. — *Formylverb.*, $C_7H_6J\cdot NH\cdot CHO$. Kristalle von der Form und dem Aussehen der Acetylverb., F. 129°. — Bei der Einw. von Cl auf die Chlf.-Lsg. der Base wurden feine, gelbe Nadeln erhalten, die aus KJ Jod freimachen und an der Luft ihr Cl abgeben. Ihre Konstitution konnte infolge ihrer Unbeständigkeit nicht festgestellt werden. — Aus dem m-Acetylamino-p-jodtoluol entsteht in Chlf. durch Cl infolge Substitution das *Chlor-p-jod-m-acetylaminotoluol*, $C_6H_2ClJ(CH_3)\cdot NH\cdot COCH_3$; fächerförmig zusammengewachsene Nadeln aus Bzl. oder Eg.. F. 196,5°. — Bei länger fortgesetzter Chlorierung des Jodacetylaminotoluols, sowie der des Chlorjodacetylaminotoluols bildet sich das sehr unbeständige *Chlor-m-acetylamino-p-tolyljodidchlorid*, $C_9H_9ONCl\cdot JCl_2$, welches beim Erwärmen das addierte Chlor verliert u. das Jodid regeneriert. — Das Chlortoluol entsteht auch beim Hinzufügen von Chlorkalklsg. u. Essigsäure zu der Benzollsg. des p-Jod-m-acetylaminotoluols. — Das durch Verseifen der Acetylverb. erhaltene *Chlor-p-jod-m-toluidin*, $C_6H_2ClJ(CH_3)\cdot NH_2$, kristallisiert aus verd. A. in dünnen, bei 65° schm. Platten. — Oxalat. Tafeln aus A., F. 165°. — Durch Überführung des Chlorjodtoluidins in *Dichlor-p-jodtoluol* und Oxydation des letzteren mittels Permanganat und HNO_3 wird die *Dichlorjodbenzoesäure* gewonnen; aus dieser entsteht beim Erhitzen ein bei 20° schm. *Dichlorjodbenzol*, welches dieselben Eigenschaften wie das von WILLGERODT und LANDENBERGER (J. f. pr. Chem. [2] **71**. 541; C. **1905**. II. 315) dargestellte, bei 21° schm. p-Dichlor-

jodbenzol zeigt. Hiernach ist die Parastellung des Cl zu der Acetylaminogrupp des p-Jod-m-acetylaminochlortoluols sehr wahrscheinlich (vgl. dazu CLAUS, LIEB Ann. **274**. 286; FREYSS, Chem. Gesellsch. zu Mühlhausen, Sitzung Dez. 1903.

C. m,p-Dijodtoluol und Derivate desselben. Das *m,p-Dijodtoluol* $C_6H_2J_2 \cdot CH_3$, wird durch Diazotierung der salzsauren Lsg. des p-Jod-m-aminotolu und Umsetzung der Diazoverb. mit KJ erhalten. Flache Nadeln aus A., F. 111° färbt sich leicht gelblich, verharzt teilweise beim Umkristallisieren. — Beim Ch rieren der Chlf.- oder Eg.-Lsg. bildet sich stets nur das sehr unbeständige *Mo jodidchlorid*, $C_6H_2J(CH_3) \cdot JCl_2$. Die im Vergleiche zum p- u. m-Dijodbenzol (WI GERODT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1793; C. **94**. II. 237; WILLGERODT u. DEHN Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1301; C. **1904**. I. 1339) geringe Reaktionsfähigkeit d o-Verb. dürfte auf „sterische Hinderung" zurückzuführen sein. — Jodo- u. Jodos verbb. sind aus dem Monojodidchlorid nicht erhalten worden. (Ber. Dtsch. chem Ges. **39**. 269—80. 27/1. [11/1.] Freiburg i. B.) SCHMIDT

E. Noelting und **E. O. Sommerhoff**, *Über Molekularverbindungen von Nit körpern mit Aminen. Trinitrobenzol* und *Trinitrotoluol* (vgl. HEPP, LIEBIGS An **215**. 367; VAN ROMBURGH, Rec. trav. chim. Pays.-Bas **6**. 366; SUDBOROUG J. Chem. Soc. London **79**. 522; C. **1901**. I. 1009; SACHS u. STEINERT, Ber. Dtsc chem. Ges. **37**. 1745; C. **1904**. I. 1598) geben mit Homologen und Substitutio prodd. des Anilins, mit Diaminen und Chinolinbasen in alkoh. Lsg., sowie bei Mischen der Acetonlsg. des Nitrokörpers mit der alkoh. Lsg. der Base oder auch ohne Lösungsmittel Doppelverbb. (s. Tabellen). *Trinitro-m-xylol*, *Trinitromesity* und *Trinitrobutylxylol* wirken auf Amine nicht ein. Die Verb. mit Chinolin s farblos, die mit Tetrahydrochinolin u. Aminotoluchinolin dagegen intensiv gefär

Verbb. von 1 Mol. Trinitrobenzol mit 1 Mol. Amin.

	Farbe der Kristalle	F.
o-Toluidin . . .	rot	125—127°
m-Toluidin . . .	rot	93°
p-Toluidin . . .	rot	Zers.
1,2,3-o-Xylidin . .	rot	125—128°
1,3,4-m-Xylidin . .	braunrot	96—98°
1,3,2-m-Xylidin . .	rot	118—120°
1,4,2-p-Xylidin . .	rot	100—101°
Mesidin	braunrot	120—122°
Pseudomesidin . .	braunrot	108—110°
Tert. Butylxylidin .	braun	120—122°
Benzidin	schwarz	—
Tolidin	schwarz	178°
Dimethyl-p-toluidin	schwarz	124°
o-Phenylendiamin .	braun	175°
m-Phenylendiamin .	braun	—
p-Phenylendiamin .	schwarzbraun	—
m-Toluylendiamin .	braun	—
1,3,4,6-Xylylendiamin	schwarzbraun	—
4-Amino-1-toluchinolin	schwarz	—
Tetrahydrochinolin	rot	—

Verbb. von 2 Mol. Trinitrobenzol mit 1 Mol. Amin.

	Farbe der Kristalle	F.
Diphenylamin . .	schwarz	109—11
p-Ditolylamin . .	schwarz	—
Chinolin	weifs	Zers.
1,2-Xylochinolin .	weifs	113°

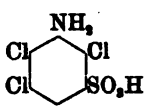
Verbb. von 1 Mol. Trinitrotoluol mit 1 Mol. Amin.

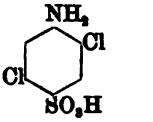
	Farbe der Kristalle	F.
o-Toluidin . . .	rot	53—5
m-Toluidin . . .	rot	62—6
p-Toluidin . . .	—	—
1,3,4-m-Xylidin . .	rot	43—4
Pseudocumidin . .	braun	—
Dimethyl-p-toluidin	blauschwarz	—

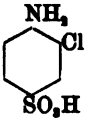
Trinitrobenzoesäure und *Cumidin* geben in alkoh. Lsg. im Verhältnis 1:1 f

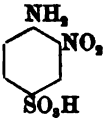
Lsg. der Komponenten entsteht eine braune, bei 140—143° schm. Doppelverb., die gegen HCl beständig ist u. sich darin mit roter Farbe löst. — Nitrobenzol, p-Nitrotoluol, m-Dinitrobenzol scheinen mit Anilin sehr labile Verbb. zu geben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 76—79. 27/1. 1906. [22/12. 1905.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) SCHMIDT.

E. Noelting u. **M. Battegay**, *Über den Ersatz von negativen Gruppen durch Hydroxylgruppen in orthosubstituierten Diazoniumsalzen.* In chlorierten, nitrierten u. sulfonierten Diazoniumverbb. kann der Substituent bei gewöhnlicher Temperatur durch OH unter B. von Diazophenolen ersetzt werden, wenn weitere elektronegative Atome oder Atomgruppen im Molekül vorhanden sind. Der Ersatz findet meist durch $NaHCO_3$ oder Acetat, seltener in saurer Lsg. statt. Da die Rk. infolge der Chromierbarkeit der Farbstoffe aus Diazophenolen technisches Interesse besitzt, haben die Vff. sie bei der *Trichloranilinsulfosäure* (I.) untersucht. Bei der *Dichlor-* (II.) u. *Chloranilinsulfosäure* (III.) werden nur ca. 40%, bezw. 25% Cl ausgeschieden; bei der *o-Nitroanilinsulfosäure* (IV.) und der *Tribromanilinsulfosäure* (V.) scheint die

I. 

II. 

III. 

IV. 

V.

Rk. glatt zu verlaufen. — Die *Trichloranilinsulfosäure* (I.) (DRP. 139 327; C. **1903**. I. 747) bildet in h. W. ll., in k. W. wl. Nadeln. — $C_6H_2Cl_3N \cdot SO_3Na + H_2O$; in h. W. sll. — $Ba(C_6H_2ClNSO_3)_2$. Kristallisiert aus viel W.; swl. — Die Lsg. von 7,5 g des Na-Salzes wird nach Zugabe von 7,5 g 36%ig. HCl mit einer Lsg. von 1,7 g $NaNO_2$ bei 20—25° diazotiert; das *Trichlordiazoniumsulfosäureanhydrid*, $C_6HO_3N_2Cl_3S$, scheidet sich als feines Kristallpulver aus. Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ keinen Nd. Es löst sich in kons. H_2SO_4 mit roter Farbe; verpufft beim Erhitzen, entwickelt beim Erwärmen der wss. oder alkoh. Lsg. N. — Seine Azofarbstoffe unterscheiden sich in der Nuance wenig von den aus m-Aminobenzolsulfosäure. — *Na-Salz der β-Naphtolverb.*, $C_6HCl_3(SO_3Na)N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Orangefarbene Nadeln aus Eg., l. in kons. H_2SO_4 mit karminroter Farbe; färbt Wolle orange. — Die Diazoverb. gibt mit HCl-saurem Cu_2Cl_2 die *Tetrachlorbenzolsulfosäure*, $C_6HCl_4 \cdot SO_3H$; in W. ll. Nadeln. — $Na \cdot C_6HO_3Cl_4S + H_2O$; in W. ll. Nadelbüschel. — $Ba(C_6HO_3Cl_4S)_2 + {}^1/_2H_2O$, swl. — Aus dem Diazoniumanhydrid und einer Lsg. von 2 Mol. $NaHCO_3$ oder Acetat entsteht das *dichlordiazophenolsulfosaure Na*. Es wurde durch Überführung einerseits in *Trichlorphenolsulfosäure* mittels salzsaurem Cu_2Cl_2, andererseits in den *β-Naphtolazofarbstoff* nachgewiesen. — *Trichlorphenolsulfosäure*, $C_6HCl_3(OH) \cdot SO_3H$. Feine Nadeln. — $Na \cdot C_6H_2O_4Cl_3S + 1{}^1/_2H_2O$. In W. ll. Nadeln. — Ba-Salz, wl. — Das aus der Diazoverb. u. alkal. β-Naphtol erhaltene violette *Dinatriumsalz des Azofarbstoffs* geht mit verd. HCl in das *Mononatriumsalz*, $C_6HCl_3(OH)(SO_3Na)N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, über. Glänzende, braune Nadeln aus HCl-haltigem A., in W. und in kons. H_2SO_4 mit violetter Farbe l. Es gibt bei der Reduktion die *Dichloraminophenolsulfosäure*, $C_6HCl_2{}^{2,6}(NH_2)(OH)^3 \cdot SO_3H^5$ (JULIUS, Chem.-Ztg. **27**. 846). — Der Farbstoff färbt Wolle rot mit bräunlichem Stich, durch Alkalien wird die Nuance violettbraun, durch Nachbehandeln mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ entsteht ein alkaliechtes Violett, mit $CuSO_4$ nachbehandelt ein Karmoisinrot. Andere Azofarbstoffe vgl. DRP. 139 327 (s. oben).

Die aus m-Anilinsulfosäure u. einer Lsg. von Br in KBr oder Eg. darges... *Tribromanilinsulfosäure* (V., BERNDSEN, LIEBIGs Ann. **177**. 86) gibt in glei... Weise wie das Trichlorderivat ein *Diazoniumsulfosäureanhydrid*. — Der *β-Naph... farbstoff*, $C_6HBr_3(SO_3Na)\cdot N : N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$, kristallisiert aus A. in feuerroten Na... büscheln; löst sich in konz. H_2SO_4 mit karminroter Farbe u. färbt Wolle orang... Das aus der Diazoverb. und Bicarbonat erhaltene Phenolderivat gibt beim Kupp... mit alkal. *β*-Naphtol das *Na-Salz des Farbstoffs* $C_6HBr_2^{3,4}(SO_3Na)^5(OH)^6N : N\cdot C_{10}...$ OH. Glänzende, braune Nädelchen, in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe l... violettrote, wss. Lsg. färbt sich mit Alkalien violett unter B. des Dinatriumsa... Die roten, alkaliunechten Färbungen auf Wolle werden durch Chromieren dun... violett und alkaliecht.

Das *Diazoanhydrid der 2,5-Dichloranilin-4-sulfosäure* (II., NOELTING u. K... Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3513; C. **1905**. II. 1625), $C_6H_3Cl_2N_2SO_3$, bildet glänz... ziemlich beständige Nadeln. — *Azofarbstoff mit β-Naphtol*, $C_6H_2Cl_2(SO_3Na)\cdot N...$ $C_{10}H_6\cdot OH$. Rote Nadeln aus Eg. — Durch Einw. von $NaHCO_3$ auf das Di... anhydrid und nachfolgendes Kuppeln mit *β*-Naphtol entsteht ein roter Farbs... der durch Chromieren dunkelviolett wird. Bei dieser Rk. wird die Diazover... anscheinend nur teilweise in das Phenol übergeführt, zum Teil anderwertig ...

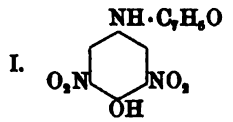
Die *o-Chloranilin-p-sulfosäure* (III.) wird durch mehrstündiges Erhitzen v... o-Chloranilinsulfat auf 160° unter 20—30 mm Druck erhalten, ist in W. swl... $Na\cdot C_6H_5O_3NClS + 4H_2O$. Nadeln. — Die S. gibt mit Br das bei 103° s... *Dibromchloranilin* (FITTIG und BUCHNER, LIEBIGs Ann. **188**. 22; F. 93,5°). D... Rk. beweist die Parastellung der SO_3H-Gruppe zur NH_2-Gruppe. — Der *β-Naph... farbstoff* ist dem Orange II des Handels sehr ähnlich. — Das Diazoniumanhyd... gibt nach dem Behandeln mit $NaHCO_3$ beim Kuppeln mit *β*-Naphtol einen Far... stoff, der nicht die Eigenschaften eines o-Aminophenolderivats zeigt. Durch Na... wird das Halogen nur teilweise abgespalten.

Das *Diazoniumanhydrid der o-Nitranilinsulfosäure* (IV., NIETZKI und LE... Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3221) kuppelt glatt. — *β-Naphtolfarbstoff*, $C_6H_2(SO_3Na)...$ $(NO_2)\cdot N : N\cdot C_{10}H_6\cdot OH + H_2O$; rote Nadeln, färbt Wolle alkaliecht in röt... Tönen als Orange II. — Die aus dem Diazoanhydrid und $NaHCO_3$-Lsg. erhalt... Lsg. des *diazophenolsulfosauren Salzes* gibt mit *β*-Naphtol einen Azofarbst... Aus seiner alkoh. Lsg. fällt HCl das *Mononatriumsalz*, $C_6H_2(OH)(SO_3Na)\cdot N...$ $C_{10}H_6\cdot OH$, in glänzenden, schwärzlichen Nadeln; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist bl... violett; färbt auf Wolle ein lebhaftes, alkaliempfindliches Rot, das durch Chromie... in ein echtes Dunkelviolett übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 79—86. ... 1906. [22/12. 1905.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) SCHMIDT

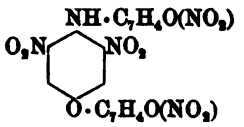
James Emerson Reynolds, *Untersuchungen über Siliciumverbindungen. IX. Ü... Bromierung des Silicophenylimids und -amids und Bildung einer Verbindung m... der Gruppe (Si.N)*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 232.) Ver... $Si(NC_6H_5)_2Br_2$. Aus 4 g Silicophenyldiimid in 50 ccm Bzl. mit 3,1 g Brom in B... Hellgraues Pulver, unl. in Bzl. — *Verb. Si(: NC_6H_4Br)$(NHC_6H_5)_2$ (Silicobro... guanidin)*. Aus 39,6 g Silicotetraphenylamid in 250 ccm trockenem Bzl. mit 1... Brom in 100 ccm Bzl. Dickes Öl, ll. in Bzl., wird durch Lg. gefällt. In A. u... Ä. unter Zers. l. — *Verb. Si(: $N\cdot C_6H_4Br)_2$*. Aus vorstehendem Silicobromguani... (38,4 g) in 250 ccm Bzl. mit 16 g Brom in 100 ccm Bzl. Amorphe, braune M... wird bei 40° weich. Bei 100° bewegliche Fl. — *Verb. $SiNC_6H_5Br_2$*. Aus 39,6 ... Silicotetraphenylamid in 200 ccm Bzl. mit 48 g Brom. (J. Chem. Soc. Lond... **87**. 1870—77. Dez. 1905. London. DAVY-FARADAY-Lab.) POSNER

Frédéric Reverdin u. Ernest Delétra, *Über die Nitrierung des Monobenz...*

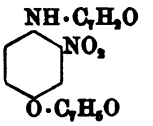
franz. Patent 339 142; REVERDIN u. DRESEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1593; C. **1905**. I. 1600). Die Vff. haben jetzt unter den gleichen Bedingungen das *p-Benzoylaminophenol* (REVERDIN u. DRESEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4452; C. **1905**. I. 80) nitriert, das nach den früheren Beobachtungen von HNO_3 (D. 1,50) allein bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt wird. — 20 g p-Benzoylaminophenol, $C_6H_4(OH)\cdot NH\cdot C_7H_5O$, in 40 ccm konz. H_2SO_4 geben mit 15 ccm HNO_3 (D. 1,4) und 17 ccm konz. H_2SO_4 bei 7—12° das *Dinitro-p-benzoylaminophenol* (I.). Goldgelbe



I.



II.



III.

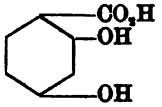
Blättchen aus Aceton, F. 263°, l. in Aceton und Eg., wl. in A., Chlf., Bzl. und W., swl. in Ä., unl. in Lg. — Na-Salz. Feine, rote Nadeln oder rote Flitter mit grünen Reflexen. — Durch 2stünd. Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade wird das Phenol in Benzoesäure u. *Isopikraminsäure*, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2^{3,5}\cdot OH^4$, gespalten, welche durch das l. c. beschriebene Oxytetranitrodiphenylamin vom F. 236° identifiziert wurde. — *Acetylverb.* Gelbbraune Nadeln oder braune Prismen, F. 180°, ll. in Essigsäure u. Aceton, l. in A. und W., wl. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in Lg. — Bei der Reduktion des Phenols mit Sn und HCl werden Benzoesäure u. *Triaminophenol* erhalten. — Das *Dinitroderivat* kann aus dem Benzoyl-p-aminophenol ferner durch HNO_3 (D. 1,50) bei —10 bis 0° oder durch HNO_3 (D. 1,34) bei 20—26° dargestellt werden.

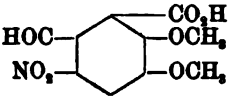
Bei der Nitrierung des Dibenzoyl-p-aminophenols durch HNO_3 wird nach früheren Unterss. (l. c.) je nach den Versuchsbedingungen ein Dinitrodibenzoyl-p-aminodinitrophenol (II., F. 229°) oder ein Dibenzoyl-p-aminonitrophenol (III., F. 147°) erhalten. Die im Vergleich zu den Nitrierungsprodd. des Benzoylaminophenols abweichende Orientierung der Nitrogruppen obiger Verbb. veranlaßt die Vff., die Nitrierung des Dibenzoyl-p-aminophenols näher zu untersuchen. — Dieses Phenol gibt in konz. H_2SO_4 mit einem Gemisch von HNO_3 (D. 1,4) und konz. H_2SO_4 das oben beschriebene *Benzoyl-p-aminodinitrophenol* (I.), da die Dibenzoylverb. durch konz. H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung der am OH haftenden Benzoylgruppe verseift wird. — Die Nitrierungen wurden dann, um die Verseifung zu verhindern, oder Benzoyl durch Acetyl zu ersetzen, in Ggw. von Acetanhydrid und Eg. ausgeführt. — Aus der in Acetanhydrid suspendierten Dibenzoylverb. entsteht mit konz. H_2SO_4 und dem Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch bei 6—11° das *Dinitrodibenzoyl-p-aminodinitrophenol* (II.); mit Eg. bildet sich, auch beim Erwärmen bis auf 60°, das *Dibenzoyl-m-nitroaminophenol* (III.); gelbe, verfilzte Nadeln, F. 147°, wl. in Ä. und Lg.; wird zu *m-Nitro-p-aminophenol*, $C_6H_3(NH_2)(NO_2)\cdot OH$, F. 154°, verseift. — Die Orientierung der Nitrogruppe in die Stellungen 3 u. 5 ist vor allem durch die an OH gebundene Benzoylgruppe bedingt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 125—29. 27/1. 1906. [28/12. 1905.].) SCHMIDT.

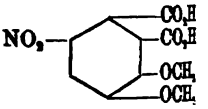
Frederick Daniel Chattaway, *Ein Beitrag zur Chemie des Benzoesäuresulfimids.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 345.) *o-Benzoesäure-N-chlorsulfimid*, $C_7H_4O_3NClS$. In eine 5—6%ig. wss. Lsg. von höchstens 5 g Saccharinnatrium wird unter guter Kühlung ein schneller Chlorstrom eingeleitet. Farblose, sechsseitige Prismen aus Eg. oder Chlf., F. 152°. Zers. sich bei 260°. Schmeckt nicht süfs, ll. in Alkalien, langsamer in Carbonaten unter B. eines Salzes der

o-Sulfochloraminobensoesäure. Diese S. $C_7H_6O_4NClS$ wird am besten durch Lösen des Chlorsulfimids in 10%ig. Lsg. von KOH (2 Mol.) unter Kühlen und Ansäuern gewonnen. Farblose Rhomben aus Eg., F. 156—157° unter Zers. und Explosion, wl. in sd. Chlf. — *o-Sulfodichloraminobensoesäure*, $C_7H_5O_4NCl_2S$. Die alkal. Lsg. der vorstehenden S. wird mit Chlor gesättigt und angesäuert. Schwach grünlichgelbe, vierseitige Platten aus Chlf., F. 146—148° unter Explosion. Beginnt bei 145° zu erweichen, swl. in sd. Chlf., swl. in W. Die Lsg. rötet Lakmus. (J. Chem. Soc. London **87**. 1882—87. Dez. 1905. St. Bartholomew's Hospital and College. Posnn.

Josef Hans Süss, *Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren.* (Vgl. Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **23**. 317; C. **1902**. II. 201.) *as-Resorcylsäure* (I.), F. 188—192°; Affinitätskonstante K. = 0,0496 (berechnet 0,049). — *2-Nitrocuminsäure* (II.), K. = 0,000 291, die Leitfähigkeit der Lsg. änderte sich rasch. — *5-Nitro-2-aldehydobensoesäure*, F. 159—160°; K. = 0,0100. — *3-Nitro-2-aldehydobensoesäure*, F. 156—157°; K. = 0,000 130. — *Nitrohemipinsäure* (III.), K. = 1.

I. 

II. 

III. 

berechnet 4,12; zeigt schon bei v = 256 beträchtlich zweibasische Dissociation. — *Aminoterephtalsäure* (von Cahn-Speyer), K. = 0,0265; nur wenig schwächer als Terephtalsäure (K. = 0,031). — *3-Aminoterephtal-1-methylestersäure*, F. 213°; K. = 0,005 52. — *N-Methylaminoterephtalsäure*, F. 277—279°; K. = 0,030. — *Acetaminoterephtalsäure*, F. 355°; K. = 0,098 (vielleicht etwas zu hoch infolge zweibasischer Dissociation). — *3-Acetaminoterephtal-1-methylestersäure*, F. 163°; K. = 0,07 (?). — *Acetylmethylaminoterephtalsäure*, $C_6H_2(CO_2H)N(CH_3)COCH_3$, F. 255°; K. < 0,126; das CH_3 am N hat negativierend gewirkt. — *Homophtalsäure*, K. = 0,0190, untere Grenzwert berechnet zu 0,001 76. — *Homophtal-a-methylestersäure*, $C_6H_4(CO_2CH_3)$-$CH_2 \cdot CO_2H$; F. 143—145°; K. = 0,004 34. — *Homophtal-b-methylestersäure*, C_6H_4-$(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$; F. 96—98°; K. = 0,007 64. — *Homophtal-a-äthylestersäure*, F. 111—113°; K. = 0,0046. — *Homophtal-b-äthylestersäure*, F. 107°; K. = 0,007 (?). die Konstante der Homophtalsäure ist normal, die der Methyl- und Äthylestersäuren sind zu klein; das Verhältnis der Konstanten der isomeren Estersäuren und der Konstante der S. ist zu klein; daher wird man die B. von Dioxylaktonäthern (IV. und V.) annehmen. Infolge der Abhängigkeit dieser Umlagerung vom Alkyl hat

IV. $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot C(OH)(OCH_3) \\ CO—O \end{cases}$ und V. $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \text{———} CO \\ C(OH)(OCH_3) \cdot O \end{cases}$

hier, abweichend von der Norm, die α-Äthylestersäure eine höhere Konstante als die entsprechende Methylestersäure (R. Wegscheider; vergl. auch Monatshefte f. Chemie **23**. 346; C. **1902**. II. 201). — *Benzol-1-carbonsäureamid-2-methylcarbonsäure*, $C_6H_3(CONH_2)(CH_2 \cdot CO_2H)$, K. = 0,0050. — *Phenylacetamid-o-carbonsäure*, C_6H_4-$(CH_2CO \cdot NH_2)(CO_2H)$, K. = 0,0089. — *Phtalonsäure*, K. = 2,1 (?); die Konstante fällt mit der Verdünnung, wahrscheinlich durch Zers. im Widerstandsgefäß. Die Stärke dieser S. und der *Brenztraubensäure* muß eine Besonderheit der Atomgruppierung $\equiv C \cdot CO \cdot CO_2H$ sein. — *Phtalonmethylestersäure*, $C_6H_4(CO \cdot CO_2CH_3)CO_2H$, dargestellt durch Halbverseifung des Neutralesters oder durch Veresterung der S.; beide Präparate sind wohl identisch; die starke Abweichung von Phtalonsäure in der Affinitätskonstante liegt in der Veresterung der Gruppe $\equiv CO \cdot CO_2H$. — *Phenylitakonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; K. = 0,0137. — *Phenylbernsteinsäure*,

BLOCH.

Georges Darzens, *Glycidkondensation der Aldehyde mit α-Chlorpropionsäureester.* Die Kondensation der Chloressigsäurehomologen mit Aldehyden ist weit weniger allgemein, als diejenige mit Ketonen (S. 22). Immerhin lieſsen sich aus Acet-, Propyl- und Isovaleraldehyd einerseits und α-Chlorpropionsäureester andererseits die α,β-disubstituierten Glycidester $R \cdot \overline{CH} \cdot O \cdot \overline{C}(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ in einer Ausbeute von 20—30% erhalten. Die beim Verseifen der Ester entstehenden, ziemlich beständigen SS. zers. sich in der Hitze nicht glatt. Trioxymethylen kondensiert sich ebenfalls und liefert dabei den α-Methylglycidester von MELIKOW. — Im Gegensatz zu den aliphatischen Aldehyden liefern die aromatischen Aldehyde sehr gute Ausbeuten und die entsprechenden Glycidsäuren, zers. sich glatt in CO_2 und das Keton $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *α-Methyl-β-phenylglycidester*, Fl., Kp_{18}. 153—154°. Die freie S. liefert bei der Dest. im Vakuum *Methylbenzylketon.* — *α-Methyl-β-anisylglycidester*, Kp_{20}. 189—190°. Das Na-Salz der freien S. zers. sich beim Kochen seiner wss. Lsg. in $NaHCO_3$ und *Anisylaceton.* — *α-Methyl-β-piperonylglycidester*, Kp_{25}. 205—210°. Das Na-Salz der freien S. zers. sich in sd. wss. Lsg. in $NaHCO_3$ und *Piperonylaceton.* — *α-Methyl-β-furfurylglycidester*, Kp_{20}. 150—151°. Spaltet sich beim Kochen mit wss. Natronlauge in wenigen Minuten in $NaHCO_3$ und *Furfurylaceton*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overline{C} : CH \cdot CH : \overline{CH \cdot O}$, farblose Fl. von rettigartigem Geruch, Kp. 179—180°, l. in verd. HCl (1 + 1); Semicarbazon, F. 173—174°; Oxim, Kp_{25}. 135 bis 140°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 214—15. [22/1.*].) DÜSTERBEHN.

Rud. Wegscheider, *Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren.* Die Störungen der einfachen stöchiometrischen Gesetzmäſsigkeiten der Affinitätskonstanten, die bei den Aminosäuren verwertet werden müssen, sind durchaus analog den Störungen, die Vf. bei den o-Phtalsäuren aufgefunden hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1541; C. **1903**. II. 112).

1. Für die *aromatischen Acetaminosäuren* besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daſs bei ihnen innere Salzbildung und Hydratisierung nicht erheblich sind, u. daſs die benutzten Faktoren wirklich der Acetaminogruppe zukommen. — 2. Bei den *α-Anilidosäuren* kann man annehmen, daſs die wahre Konstante der „sauren" Dissociation von der nach OSTWALD berechneten nicht allzusehr abweicht. Untersucht wurden in dieser Richtung Anilido-, o- und p-Toluidinessigsäure, -Propionsäure, -Buttersäure, Anilido- und p-Toluidinisobuttersäure. Die β-Anilidosäuren sind recht schwache SS., und es ist natürlich, daſs bei ihnen die „basische" Dissociation nicht zu vernachlässigen ist, und daſs daher die OSTWALDschen Affinitätskonstanten keine einfachen Beziehungen zeigen, bezw. keine konstanten Faktoren ergeben. Untersucht sind β-Anilido- und β-p-Toluidinpropion- und -isobuttersäure. — 3. Fette *α-Acetanilidosäuren*, von denen Essigsäure, Propionsäure und Buttersäuren mit den Substituenten $(C_6H_5)(CH_3CO)N$—, $(o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3CO)N$— und $(p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4)(CH_3CO)N$—, und Aceto-p-toluidinisobuttersäure untersucht sind, zeigen die OSTWALDsche Faktorenbeziehung viel weniger genau, als die Anilidosäuren, obwohl sie viel stärkere SS. sind und das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz gut befolgen. Diese Abweichungen vom Faktorengesetz können u. a. so gedeutet werden, daſs die Acetanilidosäuren weniger inneres Salz bilden, als die höheren Acetanilidofettsäuren. — 4. Bei aromatischen Aminosäuren, wie den Aminobenzoesäuren, fällt der geringe Einfluſs der Stellung auf den Faktor der NH_2-Gruppe auf, der aufserdem durch Salzbildung und innere Hydratation beeinfluſst sein kann. Wiegt der Einfluſs der Salzbildung vor, so sind die Faktoren jedenfalls zu klein.

Bisweilen erscheint die Aminogruppe als negativierender Substituent. Es ist w erst aussichtslos, Affinitätskonstanten von Aminosäuren, die am Stickstoff kein negativierenden Substituenten haben, mit Hilfe von Faktoren vorher zu berechn Eher wird es nach Vermehrung des Beobachtungsmaterials möglich sein, Schlü auf die Konstitution der Aminosäuren in wss. Lsg. zu ziehen. (Monatshefte Chemie **26**. 1265—76. Nov. [13/7.*] 1905. Wien. I. Chem. Lab. d. k. k. Un

LEIMBACH

E. Noelting u. **C. Gachot**, *Über die vic. Aminoisophtalsäure*. Untersu beizenziehende Azofarbstoffe aus Aminocarbonsäuren veranlafsten die Vff., sich m der *v. Aminoisophtalsäure* zu beschäftigen. — a) Darst. aus v. m-Nitroxyl Durch Kochen des v. Nitroxylols mit der 6-fachen Menge HNO_3 (D. 1,40) entste neben viel v. Dinitroxylol und einem in NH_3 l. Körper, der sich leicht in ein Aldehyd überführen läfst, die *v. Nitrotoluylsäure*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)^2 \cdot COOH^3$; F. 2 bis 218°; wl. in W., ll. in A.; wird durch Permanganat in alkal. Lsg. zu *Nitro phtalsäure* oxydiert. — Diese S. wird besser durch Kochen von 10 g v. Nitrox mit Permanganatlsg. (40 g in ca. 1 l W.) bei Ggw. von $MgSO_4$ erhalten und d den Methylester gereinigt. Die *v. Nitroisophtalsäure*, $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$, kristal siert in Nadeln, bräunt sich bei 287°, ist bei 300° noch nicht völlig geschm. v in k. W., reichlicher beim Erwärmen; all. in A. und Ä. — $Ba \cdot C_8H_3NO_6$. S W. — *Dimethylester*, $C_{10}H_9NO_6$. Glänzende Schuppen aus A., F. 129—130°; wird beim Umkristallisieren aus sd. W. teilweise verseift. — Die Reduktion der Nit säure mit Sn und konz. HCl gibt die *v. Aminoisophtalsäure*, $C_6H_3(NH_2)(COOH)_2$ Gelbe Blättchen aus A., schm. oberhalb 260°; ll. in A. u. Ä.; sw. in W. — Chl hydrat. Nadeln, wl. in W., ll. in A., l. in Ä.; beim Liegen an der Luft oder i Exsikkator entweicht HCl unter B. der freien Aminosäure. — $Cu \cdot C_8H_5NO_4$. Grün unl. Nd., der bei 119° unter Abgabe von W. u. Dunkelgrünfärbung in $2C_8H_5NO_4$ + CuO übergeht. — b) Darst. aus Acetyl- v. m-Xylidin. Die Oxydation wi wie beim Nitroxylol ausgeführt. Aus der eingeengten Lsg. fällt durch HCl die *Acetaminoisophtalsäure*, $C_6H_3(NH \cdot COCH_3)(COOH)_2$; lange Nadeln aus verd. A., sc A., wl. in W., wird beim Kochen mit konz. HCl verseift. — Cu-Salz, $Cu \cdot C_{10}H_7O_5$ — Beim Diazotieren des Chlorhydrats der Aminosäure u. Kuppeln der Diazolsg. m alkoh. Phenol bildet sich bei 60° ein *Azofarbstoff* $C_6H_3(COOH)_2 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O$ Er kristallisiert aus sd. W. in wasserhaltigen, roten, spiefsigen Nadeln oder c wasserfreien, gelben, glänzenden Schuppen. Aus der Lsg. der gelben Modifikati scheidet sich bei langsamem Erkalten die rote Form aus. Durch Behandeln de roten Form mit konz. HCl, Hinzufügen von W. und Erwärmen erhält man di gelbe. Beim Erhitzen der roten Modifikation mit konz. HCl entsteht ein gelbe unl. Körper, der sich nicht mehr in den roten überführen läfst. — Das *p-Kresol derivat* $C_{15}H_{12}O_5N_2$ wird in einer gelben oder roten Form erhalten, beide sin wasserfrei, ist in W. weniger l. als die Phenolverb. Beide Azokörper sind ll. i A. und Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 73—76. 27/1. 1906. [22/12. 1905.] Mü hausen i/E. Chemieschule.)

SCHMIDT

E. Erlenmeyer jun., *Über räumlich isomere Zimtsäuren*. Nach früheren Be obachtungen des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3499; C. **1905**. II. 1629) liefe die *synthetische Zimtsäure* mit *Brucin* in Bzl. quantitativ ein bei 92—93° schm. Sa der Zus. $C_9H_8O_2 \cdot C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_6H_6$, in A. dagegen 3 Salze mit den FF. 13 113° und 107°. Wie sich jetzt herausgestellt hat, liegt in der bei 113° schm. Ver das *halbracemische Salz der synthetischen Zimtsäure mit Brucin* vor, dessen Abscheidung von einer bestimmten, tiefer liegenden Temperatur abhängig ist. Dieses Sa läfst sich meist unverändert aus A. umlösen u. so in grofsen mefsbaren Kristalle gewinnen; einige Male jedoch fiel hierbei zunächst Salz vom F. 135° aus, das

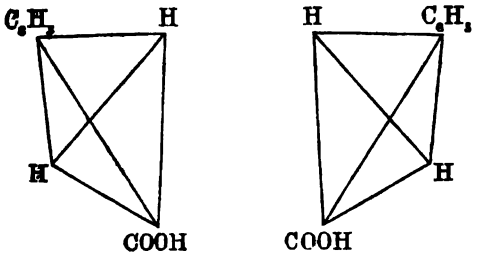
113° schm. Salz zur Abscheidung gelangt war, erwies sich die Mutterlauge als dünnfl., während sie dickfl. u. klebrig erschien, wenn sich zuerst Salz vom F. 135° abgeschieden hatte. — Die aus dem bei 113° schm. Salz freigemachte S. war identisch mit synthetischer Zimtsäure u. gab mit Brucin in A. wieder alle 3 verschiedenen Alkaloidsalze. — Während das bei 135° schm. Salz in 1%ig. alkoh. Lsg. inaktiv ist, zeigt das Salz vom F. 113° unter gleichen Bedingungen ein $[\alpha]_D = -12{,}5°$. — Das bei 135° schm. Brucinsalz entsteht, wie schon bekannt ist (S. 236), quantitativ aus der *Storaxzimtsäure*, die etwas höher (bei 134—135°) schm., als die synthetische S.; seine alkoh. Lsg. ist kaum klebrig. — Durch kristallographische Unters. hat ALLEN festgestellt, daſs die Kristalle der Storaxzimtsäure mit denen der S. aus dem Brucinsalz vom F. 135° identisch sind. — Die Storax- und die synthetische Zimtsäure unterscheiden sich ferner (wie übrigens der KAHLBAUMschen Fabrik schon bekannt war) sehr charakteristisch durch die Art ihrer Kristallisation aus Ä. oder A. Während die Storaxzimtsäure sich hierbei wie eine einheitliche Substanz verhält und leicht centimetergroſse, dicke Tafeln liefert, kriechen die Lsgg. der synthetischen S. an den Gefäſswänden empor und setzen am Rande blumenkohlartige Krusten ab, während sich am Boden nur wenige dünne, zur Messung ungeeignete Blättchen vorfinden. Auſserdem ist die synthetische S. in absol. A. etwas leichter l., als die Storaxzimtsäure: 100 ccm Solvens enthalten bei gewöhnlicher Temperatur 13,88, bezw. 12,72 g der beiden SS. — Hiernach erscheint es möglich, daſs die synthetische Zimtsäure lediglich durch Kristallisation in die Komponenten zerlegbar sein wird. — Wie Vf. (S. 236) schon erwähnt hat, ist die aus Styracin durch Verseifen mit NaOH erhaltene S. identisch mit der synthetischen Verb. Er hat nunmehr beobachtet, daſs die Storaxzimtsäure sich durch 10-stdg. Kochen mit starker NaOH zu der synthetischen S. racemisieren läſst. — Das bei 107° schm. Brucinsalz ist nur aus der synthetischen S. zu gewinnen, und zwar findet man es in einer dem bei 135° schm. Salz gleichen Menge in den letzten Mutterlaugen; verdunstet man diese, so hinterbleibt es als gummöse oder auch strahlig-kristallinische M.; aus A. + Ä. fällt es in meſsbaren Kristallen aus, deren 1%ig. Lsg. ca. —8° dreht. Die aus diesen Kristallen dargestellte S. gab mit Brucin wiederum die bei 107° schm. Verb.; sie schm. etwas tiefer als die synthetische S. und scheint sich auch in der Löslichkeit sowohl von dieser, wie auch von der Storaxzimtsäure zu unterscheiden.

Wie schon eingangs erwähnt, liefert synthetische Zimtsäure mit Brucin in Benzol lediglich ein bei 92—93° schm. Salz; in dieses gehen sämtliche, bei der Trennung der Säure in Alkohol gewonnene Brucinsalze über, sobald man sie aus Benzol umlöst. Die Unterschiede der 3 Salze treten aber sofort wieder zutage, sobald man aus der bei 92—93° schmelzenden Verbindung das Kristallbenzol durch Erhitzen auf 70—80° verjagt. Hierbei schm. das aus der Brucinverb. vom F. 107° erhaltene Salz zu einem Glas zusammen, das nach dem Erstarren wiederum den F. 107° zeigt; das bei 92—93° schm. Salz aus der Brucinverb. vom F. 135° verwittert nur, ohne zu schm., und erhöht hierbei seinen F. von neuem auf 135°; das Salz aus der Brucinverb. vom F. 113° bleibt gröſstenteils fest und schm. dann erst bei 113°. — Der Gewichtsverlust entsprach bei allen 3 verschiedenen Proben des bei 92—93° schm. Brucinsalzes genau 1 Mol. C_6H_6. — Auch bei den beiden *Brucinsalzen aus der Allozimtsäure* lassen sich die früher festgestellten Verschiedenheiten durch Umkristallisieren beseitigen; wendet man hierfür Wasser an, so erhält man völlig identische, wasserhaltige Tafeln.

Eine *Spaltung der synthetischen Zimtsäure mit d- und l-Isodiphenyloxäthylamin*,

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, gelingt in A.; hierbei erhält man in beiden Fällen Nadeln kristallisierende, A.-haltige Salze, die rasch verwittern und deshalb eine stark wechselnden F. zeigen. Durch wiederholtes Umlösen aus A. ergaben sie aber schliefslich 2 gut definierte Verbb.: Die schwerer l. Fraktion aus der *l*-Base schm. (nach dem Trocknen) bei 136—137° und zeigte ein $[\alpha]_D$ = —63,5°, während die leichter l. Anteile bei 128° schm. und ein $[\alpha]_D$ = —46,5° besafsen. — In derselben Weise wurden aus der *d*-Base 2 Salze von entsprechenden Eigenschaften erzielt. — Da nun die Storaxzimtsäure eine Komponente der synthetischen Säure so mufste es — falls nicht die B. eines halbracemischen Salzes die Trennung verhinderte — mit ihrer Hilfe gelingen, die *racemische* Isodiphenyloxäthylaminbase in die optischen Komponenten zu zerlegen. Die folgenden Vorversuche lassen ein günstiges Ergebnis erwarten: Aus der Storaxzimtsäure bildete sich in A. mit der *l*-Base ein einheitliches Salz, das lufttrocken bei 75—80° schm., hierbei 2 Mol. A. abgab u. dann erst bei 128° fl. wurde; sein $[\alpha]_D$ = —44,4° war nur wenig kleiner als zu erwarten war (+46°). Die *d*-Base lieferte quantitativ ein bei 130—132° schm. Salz, das nach dem Trocknen bei 80°, wobei es 1 Mol. A. verlor, seinen F. auf 136° erhöhte; das $[\alpha]_D$ = +64° entsprach ebenfalls fast genau der Theorie (+67°).

Die im voranstehenden referierten Beobachtungen haben eine völlig neue Art räumlicher Isomerie kennen gelehrt, die zwar in mancher Hinsicht an die bei Verbb. mit asymmetrischem C-Atom bekannten gleicht, sich aber von dieser sehr wesentlich darin unterscheidet, dafs die Asymmetrie des Moleküls nicht abhängig ist von der räumlich entgegengesetzten Anordnung 4 verschiedener Gruppen auf den Ecken eines völlig symm. Tetraeders. Die Spaltbarkeit der Zimtsäure läfst sich vielmehr am besten in der durch nebenstehende Figuren erläuterten Weise verstehen: Je 2 gleiche und je 2 verschiedene Gruppen sind auf die Ecken eines langgestreckten, nicht symm. Tetraeders verteilt, dessen Kern durch die 4-wertige Gruppe $>C:C<$ gebildet wird. Asymm. Moleküle dieser Art werden für sich allein die Ebene des polarisierten Lichtes nicht mehr drehen. — Weder die Hemiëdrie, noch die optische Aktivität, noch beide gleichzeitig scheinen eine unbedingte Folge der Asymmetrie des Moleküls zu sein, wohl aber mufs sich diese zeigen, wenn man das Molekül mit entgegengesetzt asymm. Körpern verbindet, da in diesem Falle kongruente (und daher identische) Moleküle nicht mehr entstehen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 285—[illegible] 27/1. 1906. [30/12. 1905.] Strafsburg. Chem. Inst. von ERLENMEYER & KRETZ. STELZNER.



O. Lehmann, *Fliefsend-kristallinische Trichiten, deren Kraftwirkungen und Bewegungserscheinungen.* Trichiten sind haarförmig dünne, schnell wachsende, anormale Kristalle, deren B. vermutlich eine störende, nicht isomorphe Beimischung ist. Bei fliefsenden Kristallen, bei denen die Oberflächenspannung die Elastizität übertrifft, waren bisher keine beobachtet. Vf. beobachtet solche am Paraazoxyzimtsäureäthylester, der zwischen 139,5 u. 248° fliefsend kristallinisch ist; er ähnelt dem Benzoesäureester; seine Doppelbrechung ist aber etwa doppelt so grofs.

Vf. untersucht die Substanz mit relativ viel Monobromnaphtalin oder Petroleum, als Lösungsmittel, gemischt. Die (an sich geringe) Aufnahme dieses fremden Stoffes verursacht die Trichitenbildung. An der Hand einer Figurentafel wird das Verhalten des Körpers unter dem Polarisationsmikroskop eingehend beschrieben.

an langer 0,01—0,001 mm dicker Fäden heraus, wobei die Kugel zurückgestoßen wird. Die Art u. Ursache der Bewegung u. des Wachstums wird diskutiert. Die Analogie mit organischen Erscheinungen wie Zellteilung und Kopulation ist handgreiflich. (Ann. der Physik [4] **19**. 22—35. 18/1. 1906. [30/11. 1905.] Karlsruhe.)
W. A. Roth-Berlin.

A. Werner, *Über den Einfluß von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α-ständiger Bromatome in aromatischen Verbindungen.* (Experimentell bearbeitet von **P. Schorndorff** u. **Ch. Chorower**.) Aus den Arbeiten von Auwers u. Zincke ist der verstärkende Einfluß bekannt, den *o*- oder *p*-ständige Phenolhydroxyle auf die Rk.-Fähigkeit von in der α-Stellung der Seitenketten befindlichen Bromatomen ausüben. Von Zincke ist dann die Fähigkeit der in Rede stehenden Bromatome zum leichten Austausch gegen OH, OAlk etc. auf eine chinonartige Konstitution dieser „*ps*-Bromide" zurückgeführt worden. — Bei Gelegenheit später zu veröffentlichender stereochemischer Arbeiten in der o-Methylcumarsäurereihe haben Vff. dann beobachtet, daß auch *o*- oder *p-ständige Alkoxygruppen* in ganz gleicher Weise wirken können. Im Gegensatz zu dem gegen sd. *Alkohole* völlig indifferenten Zimtsäuredibromid tauscht dessen o-Methoxyderivat, das *o-Methylcumarsäurebromid*, hierbei (unter gleichzeitiger Veresterung der Carboxylgruppe) das α-Bromatom sehr glatt gegen ·OAlk aus:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\CHBr\cdot CHBr\cdot COOH\end{matrix} + 2\,Alk\cdot OH = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\CH(OAlk)\cdot CHBr\cdot COOAlk\end{matrix} + HBr + H_2O,$$

und ganz analog verhalten sich das *Anetholdibromid*, $(CH_3O)^4\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_3$, und das *p-Anisylidenacetophenondibromid*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. — Ersetzt man die Alkohole durch *Phenole*, so geht die Rk. leicht über den Austausch von Br gegen ·OAr hinaus; so kondensiert sich o-Methoxyzimtsäuredibromid mit Phenol unter Abspaltung von CO_2 u. CH_2Br zu p-Oxyphenylcumaran:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\CHBr\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}COOH\\CHBr\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\CH(C_6H_4\cdot OH)\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}COOH\\CHBr\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\text{———}CH_2\\CH(C_6H_4\cdot OH)\end{matrix}\!>.$$

Der Austausch der reaktiven Bromatome gegen OH gelingt mit wss. *Aceton;* durch Einw. von HBr kann die α-Oxalkylgruppe (wie bei den Derivaten der *ps*-Bromide) gegen Brom resubstituiert werden. — Will man die bei den Methoxyverbb. beobachteten Umsetzungen analog wie bei den hydroxylhaltigen Körpern erklären, so wäre die intermediäre B. oxoniumartig konstituierter Stoffe:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O\cdots(CH_2)Br\\CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

anzunehmen.

Durch Anlagerung der berechneten Menge Brom an *o-Methylcumarsäure* in CS_2 dargestelltes *Dibromid* (*2-Methoxy-1¹-1²-dibromhydrozimtsäure*), $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot COOH$, schm. bei 170°; erwärmt man es einige Stunden mit absol. Methylalkohol, am besten unter Einleiten von etwas HCl-Gas, so geht es in den *Methylester*, $C_{12}H_{14}O_4Br$ (derbe Kristalle aus Lg.; F. 74°) der *2,1¹-Dimethoxy-1²-bromhydrozimtsäure*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH(OCH_3)\cdot CHBr\cdot COOH$, über. — Das K-Salz, $C_{11}H_{12}O_4BrK$, dieser S. fällt beim Eintragen von pulverisiertem KOH in eine alkoh. Lsg. des Esters aus; viereckige, wasserklare, etwas bläulich fluoreszierende Kristalle aus A.; all. in W. — Die freie S. schm., aus Lg. umkristallisiert, bei 118°. — Durch 3-stdg. Kochen mit HCl-haltigem Methylalkohol ging *Zimtsäuredibromid*, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot$

COOH, lediglich in den *Methylester* (Kristalle aus Lg.; F. 114°) über. — Der aus o-Methylcumarsäuredibromid und HCl-haltigem A. hervorgehende Ester blieb öl. und wurde deshalb direkt mit konz. alkoh. KOH zur *2-Methoxy-1¹-äthoxy-1²-bromhydrozimtsäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHBr \cdot COOH$, verseift; grofse Kristalle des asymm. Systems aus Lg.; F. 103°; sll. in A., Ä., Eg., wl. in k. Lg. — Durch Einw. von HCl-haltigem Isopropylalkohol entstand ein ebenfalls öliger Ester, der bei vorsichtigem Verseifen mit sehr verd. KOH, neben kleinen Mengen unl. Zers.-Prod. die *2-Methoxy-1¹-isopropyloxy-1²-bromhydrozimtsäure*, $C_{13}H_{17}O_4Br$, lieferte. Kleine Prismen aus Lg.; F. 125°; ll. in A., Ä. — Erwärmt man das o-Methylcumarsäuredibromid mit kristall. Phenol, so entwickelt sich schon bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur ein Gemisch von HBr, CO_2 und *Methylbromid*, und es hinterbleibt *p-Oxyphenylcumaran*, $C_{14}H_{12}O_2$. Äufserst dünne Blättchen aus viel W.; F. 150 bis 154°; ll. in A., Ä., Eg.; fast unl. in Lg., Bzl.; ll. in k. NaOH, unl. in h. Ammoniak und sd. Sodalsg. — Liefert bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid das *Acetylderivat* $C_9H_7O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot COCH_3$; Blättchen aus starkem, breite Nadeln aus verd. A.; F. 102°; l. in Ä., Lg., Bzl., Eg., A. — Durch Schütteln seiner verd.-alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat wandelt sich der Phenolkörper in *p-Methoxyphenylcumaran*, $C_9H_7O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, um; sehr dünne Blättchen aus A.; F. 94—95°; wird auch von h. NaOH nicht verseift.

Nach POND, MAXWELL u. NORMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 966; C. **1900** II. 1117) dargestelltes *Anisylidenacetophenondibromid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, schm. bei 138—139° und ging bei kurzem Kochen mit Methylalkohol in *α-Methoxy-α-anisyl-β-brompropiophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, über. Nadeln aus Methylalkohol; F. 101°; liefert bei 12-stdg. Einw. k., rauchender HBr, bezw. bei ½-stdg. Einw. h. S., das Dibromid zurück. — Mit Äthylalkohol entstand das analoge *α-Äthoxy-α-anisyl-β-brompropiophenon*, $C_{18}H_{17}O_3Br$, in Nadeln vom F. 70°. — Kurzes Erwärmen des Dibromids mit wss. Aceton führte zum *α-Oxy-α-anisyl-β-brompropiophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; strahlig angeordnete Nadeln aus Lg.; F. 78°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 27—36. 2. 1906. [11/12. 1905.] Zürich. Univ.-Lab.) STELZNER.

Rud. Ditmar, *Über den Harzgehalt einiger Rohkautschuksorten.* Vf. hat den *Harzgehalt verschiedener Kautschuksorten* bestimmt u. berichtet über die Ergebnisse dieser Bestst. Bei dieser Gelegenheit macht Vf. darauf aufmerksam, dafs es den Harzgehalt (d. h. den Gehalt an in Aceton l. Anteilen) wesentlich beeinflufst, je nachdem die Probe im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ oder bei 80° im Trockenschrank getrocknet worden ist. So betrug bei Verss. des Vfs. der Harzgehalt einer Probe Para fine (aus Hevea brasiliensis) nach dem Trocknen im Exsikkator 1,44%, nach dem Trocknen bei 80° 6,83%, während der Harzgehalt einer Probe Ecuador Scraps (aus Castilloa elastica) sogar zwischen 3,12% beim Trocknen im Exsikkator und 30,2% beim Trocknen bei 80° schwankte. Vf. erblickt die Ursache der Differenzen darin, dafs bei 80° das Harz schmilzt und einen Teil des Kautschuks unter B. einer in Aceton l. Kautschukharzquellung abquellt. Im Harzrückstand der bei 80° getrockneten Proben konnte Vf. gequellten Kautschuk nachweisen. Daraus ergibt sich, dafs Rohkautschuk für die Analyse niemals im Trockenschrank getrocknet werden darf. Am schnellsten trocknet man im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$. (Gummi-Ztg., Dresden **20**. 394. 26/1. 1906. [Dez. 1905.] Graz, Kautschuk-Lab.) ALEXANDER.

Franz Kunckell u. **G. Knigge**, *Über einige Brom- und Bromnitroderivate der o-Benzoylbenzoesäure.* Im Anschlufs an die Verss. KUNCKELLs über Nitrohalogen- und Nitroaminobenzophenone (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3484; C. **1904**. II. 113) haben Vff. die *o-Benzoylbenzoesäure*, $C_6H_5CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, bromiert u. dann nitriert

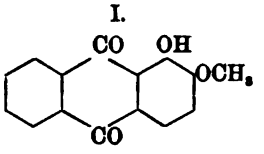
bis 94°, nach dem Umkristallisieren aus Xylol wasserfrei bei 127°. — Erhitzt 10 g S. (1 Mol.) mit 16 g Brom (2 Mol.) u. 10 g W. 5 Stdn. auf 120°, so bildet eine *Monobrom-o-benzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_9O_3Br$, die nach dem Umkristallisieren A. bei 156° schm.; ll. in NaOH, A., Eg., Ä.; unl. in W., Lg. — Geht bei 15 20 Min. langem Erwärmen mit der 5—10-fachen Menge rauchender HNO_3 in *Tetranitromonobrom-o-benzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_5O_{11}N_4Br$, über; blafsgelbe Blätte aus A.; F. 178°; ll. in NaOH, Ä., A. — Durch 5-stdg. Erhitzen von 15 g o-Benz benzoesäure (1 Mol.) mit 32 g Brom (3 Mol.) u. 15 g W. auf 180° entstand ein misch von wenig Monobrom- mit gröfseren Mengen Dibrom-o-benzoylbenzoesä dem viel *Tetrabrombenzoesäure*, $C_7H_2O_2Br_4$, beigemengt war. Letztere bleibt b Behandeln des Prod. mit w. A. zurück; gelbe Blättchen aus viel A.; F. 295°; ll Bzl. — In h. Bzl. sind alle 3 SS. l.; beim Erkalten fällt die *Dibrom-o-benzoylben säure*, $C_{14}H_8O_3Br_2$, aus. Nadeln; F. 194°; ll. in Eg., Ä., A., NaOH. (Ber. Dt chem. Ges. **39**. 194—96. 27/1. 1906. [29/12. 1905]. Rostock. Chem. Univ.-L STELZNEI

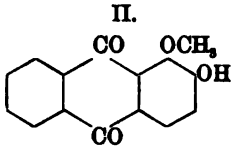
E. Berger, *Einwirkung des Phosphorperchlorids auf β-Naphtol. Darstell von β-Naphtyloxyd und β-Chlornaphtalin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 29— 20/1. — C. **1906**. I. 364). DÜSTERBEHN

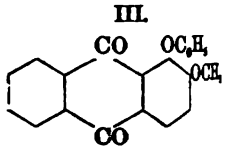
S. Tijmstra Bz. u. **B. G. Eggink**, *Über die Carboxylierung der Phenole mit Kohlensäure.* 2. Mitteilung. *β-Naphtolcarbonsäure-2,1.* Die Ansicht von TIJMST dafs bei der KOLBEschen *Salicylsäuresynthese* primär das Phenolmetallsalz entst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1375; C. **1905**. I. 1465), wird bekräftigt dadurch, d bei 24-stündigem Erhitzen von β-Naphtolnatrium mit CO_2 auf 110—120° die Phe natriumverb. der β-Naphtol-o-carbonsäure entsteht. Diese absorbiert, im Geg satz zum Carboxylnatriumsalz der gleichen S., fast die theoretische Menge N wodurch die Nichtidentität beider Salze bewiesen ist. — *β-Naphtolnatrium*; m löst 50 g β-Naphtol in 1 l trockenem Toluol, kocht einige Minuten am Rückfl kühler, gibt 8 g Na zu, erhitzt, nachdem das Na-Salz sich ausgeschieden hat, n 4—5 Stdn. am Rückfluſs auf dem Graphitbade, bis alles Na verschwunden läfst im CO_2-Strom erkalten, saugt im CO_2-Strom ab, wäscht einige Male mit P (Kp. 20—40°), saugt scharf ab, bringt das Prod. schnell in den Vakuumexsikka und evakuiert so lange, bis aller PAe. verschwunden ist; beim Herausnehmen der Exsikkator erst mit CO_2 zu füllen; weifses, gegen Luft und Feuchtigkeit s empfindliches Pulver; ll. in A. und Ä. — *β-Naphtol-o-carbonsäure*, $C_{11}H_8$ (+ $^1/_4H_2O$?); ll. in Ä., A., Bzl., Chlf. und niedrig sd. Lg.; F. 156° unter Gasent zersetzt sich beim Kochen mit W. in β-Naphtol und CO_2; $FeCl_3$ färbt die alk Lg. dunkelblau. — *Phenolnatriumverb.*, grauweifs. — *Methylester*, $C_{10}H_6(OH$ (CO_2CH_3); aus β-Naphtol-o-carbonsäure und Dimethylsulfat; F. 80°. — Aus *Phen natrium-o-carbonsäure* und CH_3J entsteht Gaultheriaöl, wahrscheinlich zuerst M thyläthersalicylsäure, die unter dem Einfluſs von Phenolnatrium-o-carbonsäure Gaultheriaöl übergeht; etwas Ähnliches dürfte bei der Naphtolverb. der Fall se (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 14—16. 27/1. 1906. [18/12. 1905.].) BLOCH.

H. Decker und **Ed. Laube**, *Zur Konstitution der Alizarinmonomethyläth* Von den beiden theoretisch möglichen Monomethyläthern des Alizarins (I. und II schm. der bekanntere, von SCHUNCK dargestellte Äther bei 230—231°, der v PERKIN aus der Wurzel von Oldenlandia umbelata isolierte bei 178—179°. D Konstitution der beiden Isomeren war noch nicht sicher festgestellt, wenn auch d Wahrscheinlichkeit dafür sprach, dafs die bei direkter Methylierung des Alizari

entstehende, bei 230—231° schm. Verb. die Formel I. haben sollte, da die Alkylierung der OH-Gruppe in Stellung 1 infolge der sterischen Hinderung durch die benachbarte CO-Gruppe naturgemäfs nur schwerer erfolgen kann. — Die folgenden Versuche zeigen nun, dafs diese zuletzt von GRAEBE und ADERS (LIEBIGs Ann. 318. 39; C. 1901. II. 1351) befürwortete Auffassung tatsächlich die richtige ist. Kocht man 1 g *2-Oxyanthrachinon* (korr. F. 306°) mit 100 g W. und 10 g 10%ig. NaOH bis zur Lsg. u. erhitzt dann nach Zugabe von 20 ccm einer NaOCl-Lsg. mit 3,4% aktivem Sauerstoff noch 1 Stunde weiter, so erhält man 35—40% *1-Chlor-2-oxyanthrachinon*. Gelbe Nädelchen; F. 226° (korr.); l. in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit roter Farbe. Aus konz. Lsgg. fällt beim Erkalten das kristallinische Na-Salz, das K-Salz ist unl. in k. W., wird aber von verd. A. mit violetter Farbe aufgenommen. — Beim Schm. mit $NaOC_2H_5$ entsteht *Alizarin*, beim Erhitzen mit NH_3 unter Druck ein Aminoderivat vom F. 240—245° (korr.). — Durch Zufügen weniger Tropfen konz. H_2SO_4 zur sd. Acetanhydridlsg. des Oxykörpers gewinnt man zu 90%, der Theorie die *Acetylverbindung* $C_{14}H_6O_3Cl(O \cdot COCH_3)$; gelbliche Flocken aus A., F. 163,5°; in organischen Solvenzien schwerer l. als das 1-Chlor-2-oxyanthrachinon.





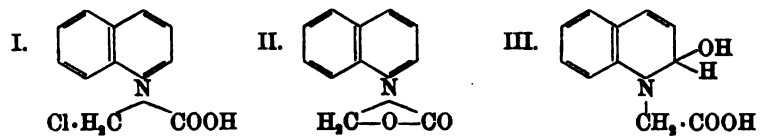


unl. in k. Laugen; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelbstichig rot. — Das entwässerte Na-Salz des Chloroxyanthrachinons geht bei 1-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. Dimethylsulfat auf 140° in *1-Chlor-2-methoxyanthrachinon*, $C_{14}H_6Cl(OCH_3)$, über; Kristalle aus A. oder Bzl.; F. 223—224° (korr.); ll. in h. Amylalkohol; unl. in A., besser in Bzl., Lsg. in konz. H_2SO_4 orangerot; beim Erhitzen mit NaOH unter Druck entsteht hauptsächlich *Alizarin*. — Durch 12-stdg. Erhitzen mit $NaOCH_3$-Lsg. im Rohr auf 100° bilden sich, neben dem in NaOH unl. *Alizarindimethyläther*, $C_{14}H_6O_4(OCH_3)_2$ vom F. 210°, ca. 30% *1-Oxy-2-methoxyanthrachinon* (I.), das nach mehrfachem Lösen aus A. und Bzl. bei 232—233° schm. und sich mit dem *Alizarinmonomethyläther* von SCHUNCK identisch erwies. — Wurde die Chlormethoxyverb. in gleicher Weise mit Äthylalkohol behandelt, so resultierten etwa 25% *1-Äthoxy-2-methoxyanthrachinon* (III.), das nach vielfachem Umkristallisieren aus A., Bzl. und Lg. bei 169—170° schm. — Zur *Reindarstellung und Trennung der Alizarinäther* empfiehlt GRAEBE folgendes Verf.: Versetzt man eine Bzl.-Lsg. des Gemisches mit 10% NaOH, so gehen beim Schütteln nur die Monoäther in das Alkali über, aus welchem sie durch SS. gefällt werden können, während das Bzl. den nunmehr reinen Diäther auskristallisieren läfst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 112—16. 27/1. 1906 [27/12. 1905]. Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

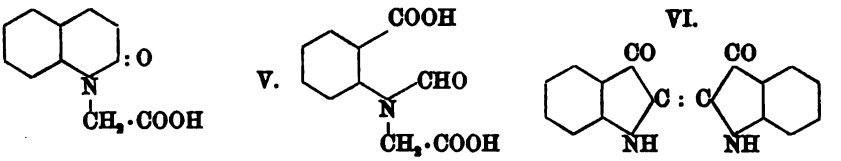
E. Votoček und **R. Vondráček**, *Über die Zuckerkomponenten der Glucoside Solanin, Konvallamarin und Skammonin.* Das aus *Solanin* (vergl. Vff., Zeitschr. Zuck.-Ind. Böhm. **27**. 257. 333; C. **1903**. I. 884. 1035) gewonnene *Hydrason*, F. 158°, ergab nach der Spaltung mit Benzaldehyd eine Zuckerlsg., $[\alpha]_D = +79{,}1°$. Bei der Oxydation mit HNO_3, D. 1,15, lieferte die Zuckerlsg. *Schleimsäure*, F. 216°. Analog wurde aus *Konvallamarin* ein *Methylphenylhydrazon*, F. 188°, erhalten, aus dem mittels Benzaldehyd ein fast farbloser, in A. swl. Zucker, F. 164°, $[\alpha]_D = +$... isoliert. Das entsprechende *Phenylosazon* dieses Zuckers schm. bei 195°; HNO3 oxydierte den Zucker zu Schleimsäure. Aus diesen Unterss. ergibt sich, dafs auch den Zuckerkomponenten von Solanin und Konvallamarin sich auch *d-Galaktose*

also genau so viel wie der aus Jalapin gewonnene Zuckersirup. Mit der Hydrazinfällungsmethode wurde ein Prod., F. 182°, erhalten, das als das Methylphenylhydrazon der *Rhodeose* anzusehen ist. Das Filtrat desselben ergab mit überschüssigem Phenylhydrazinacetat beim Erhitzen reichliche Mengen von *Phenylglucosazon*. Vff. halten daher das Skammonin für identisch mit *Jalapin*. Die Bezeichnung *Skammonose* ist natürlich aus der Literatur zu streichen, weil dieses ein Gemisch von mindestens 2 Zuckern, Rhodeose u. Glucose, ist. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 117—20. Dez. 1905. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) ROTH-Breslau.

H. Decker und **C. Kopp**, *Bildung von Indigo aus Chinolin*. (XX. Mitteilung über *Ammoniumverbindungen*.) Oxydiert man das *Anlagerungsprodukt von Chloressigester an Chinolin* (I.) bezw. das *Chinolinbetain* (II.), zunächst in alkal. Fl. mit K-Ferricyanid und dann die hierbei entstehende *α-Chinolanol-N-essigsäure* (III.) mit

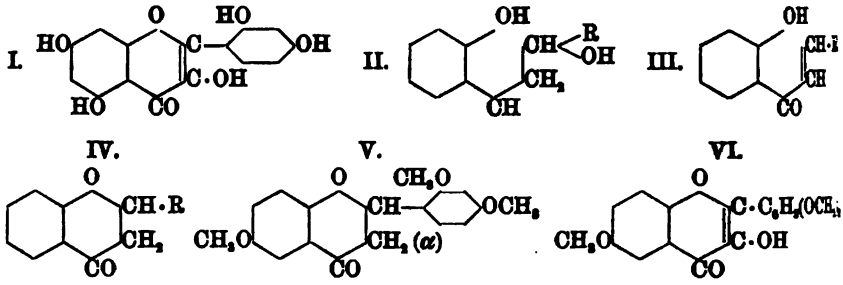


$KMnO_4$ weiter, so erhält man die *α-Chinolon-N-essigsäure* (IV.); diese liefert beim Erhitzen mit Alkali auf 180—200° eine Schmelze, in welcher *Phenylglycin-o-carbonsäure*, bezw. deren *Formylderivat* (V.) anzunehmen ist, da sie beim Lösen in W., Ansäuern und Oxydieren mit Luft oder $FeCl_3$ reichliche Mengen *Indigo* (VI.) aus-



scheidet. — Für die praktische Umwandlung von Chinolin in Indigo verfährt man einfach so, daſs man das Chloressigesteradditionsprod. in der Wärme direkt mit $KMnO_4$ oxydiert, das alkalisierte Filtrat abdampft, den Rückstand auf 200° erhitzt und dann in bekannter Weise auf Indigo weiter verarbeitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 72. 27/1. 1906. [21/12. 1905]. Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

E. Bonifazi, **St. v. Kostanecki** und **J. Tambor**, *Synthese des 2,2',4'-Trioxyflavonols*. Während von den Oxyflavonen nur diejenigen Beizenfarbstoffe sind, welche 2 Hydroxyle in o-Stellung enthalten, erweisen sich sämtliche Oxyflavonole infolge Anwesenheit der tinktogenen Gruppe —C(:O)·C(OH)< fähig, Metallbeizen anzufärben. Wie Unterss. mit dem Flavonol selbst, sowie mit zahlreichen Oxyflavonolen dargetan haben, ist der tinktogene Einfluſs der erwähnten Gruppe allerdings nur schwach; er läſst sich aber durch Einführung von Hydroxylen wesentlich verstärken. Die folgenden Verss., die zur Synthese einer HO-ärmeren Vorstufe des *Morins* (I.) führten, zeigen, daſs auch Oxyflavonole, die frei von o-ständigen Hydroxylen sind, kräftige Beizenfarbstoffe sein können, u. bilden deshalb eine Stütze der Morinformel KOSTANECKIS. — Kondensiert man *o-Oxyacetophenone mit aromatischen Aldehyden* mittels A. + konz. NaOH, so entstehen aldolartige Prodd. (II.), die alsbald 1 Mol. H_2O abspalten, und zwar entweder vorwiegend in der Seitenkette (B. des Chalkons III.) oder unter Ringschluſs (B. des Flavanons IV.).

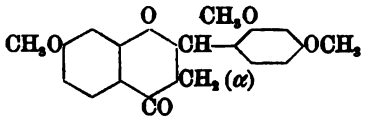


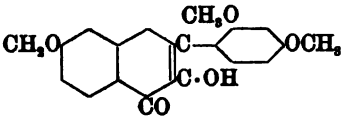
Der Verlauf dieser H_2O-Abspaltung schien bisher nur von der Art des o-Oxyacetophenons abhängig zu sein; die folgenden Verss. zeigen jedoch, daſs auch die Konstitution des Aldehyds bezüglich der Ausbeute an den einzelnen Prodd. bestimmend sein kann.

Läſst man 50%ig. NaOH auf eine alkoh. Lsg. von *Resorcinaldehyddimethyläther* (*2,4-Dimethoxybenzaldehyd*) und *Chinacetophenonmonomethyläther*, $(CH_3O)^4(HO)^2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, einwirken, so entsteht nur sehr wenig 2,2',4'-Trimethoxyflavanon, während sich allmählich reichliche Mengen von dem intensiv gelben Na-Salz des *2'-Oxy-2,4,5'-trimethoxychalkons*, $(CH_3O)^5(HO)^{2'}C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{2,4}$, abscheiden. Das freie Chalkon, mittels verd. HCl ausgefällt und mehrmals aus A. umkristallisiert, bildet orangegelbe, bei 118° schm. Nädelchen, die in konz. H_2SO_4 mit fuchsinroter Farbe l. sind. — Kocht man diese Verb. mit Acetanhydrid + Na-Acetat, so liefert sie, neben dem *Acetylderivat*, $C_{20}H_{20}O_7$ (gelbliche Nadeln aus A.; F. 87°), durch Umlagerung entstandenes *2,2',4'-Trimethoxyflavanon* (V.). Leider verläuft aber diese (übrigens nur bei Chalkonen, die einen Hydrochinonkern enthalten, verwendbare Rk. ebensowenig quantitativ wie die sonst (und auch hier) angewandte Kondensation mit A. + verd. HCl, so daſs es noch immer an einer ergiebigen Darstellungsmethode für die Flavanone fehlt, während für die Umwandlung der letzteren in Oxyflavone und Oxyflavonole glatt verlaufende Verff. bereits zur Verfügung stehen. — Da das Flavanon V. in A. schwerer l. ist als die Acetylverb. $C_{20}H_{20}O_7$, läſst es sich durch mehrfaches Umlösen aus A. rein erhalten. Gelbliche Prismen; F. 161°. Lsg. in konz. H_2SO_4 fuchsinrot. — *α-Isonitrosoderivat*, $CH_2O \cdot C_6H_4O_3(:N \cdot OH \cdot C_6H_2(OCH_3)_2$, durch Zufügen von Amylnitrit + HCl zu einer h. alkoh. Lsg. des Flavanons dargestellt; gelbe Nädelchen aus verd. A.; F. 173—175° unter Zers. Lsg. in NaOH gelb; färbt Co-Beizen orange, Ur-, Cd- und Pb-Beizen gelb, Cr-Beizen braun an. — Geht durch kurzes Kochen mit Eg. + 10%ig. H_2SO_4 in *2,2',4'-Trimethoxyflavonol* (VI.) über; blaſsgelbe Spieſse aus Bzl. oder A.; F. 153°; das hellgelbe Na-Salz ist swl.; färbt Tonerdebeize hellgelb; die grünlichgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 entfärbt sich nach einigem Stehen fast völlig und fluoresziert dann hellgrün. — *Acetylverb.*, $C_{20}H_{18}O_7$. Nadeln aus verd. A.; F. 162°. — Durch Kochen mit starker HJ geht der Trimethyläther VI. in *2,2',4'-Trioxyflavonol*, $(HO)_2C_6H_3O \cdot C_6H_2(OH)_2$, über; blaſsgelbe Nadeln mit $1H_2O$ aus A. + h. W.; wird bei 130° wasserfrei, schm. bei 285°; Lsg. in verd. NaOH grünlichgelb mit grünlicher Fluorescenz; die gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert schwach grün; färbt — ähnlich wie das Morin — Al-Beizen gelb, Fe-Beizen olivbraun bis fast schwarz. — Geht durch kurzes Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat in die *Tetraacetylverb.* $C_{28}H_{26}O_{10}$, über; Nadeln aus verd. A.; F. 163°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 86—91. 27/1. 1906. [21/12. 1905.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

St. v. Kostanecki, V. Lampe u. S. Triulzi, *Über die Färbeeigenschaften des 3,2',4'-Trioxyflavonols.* Die Darst. dieser „*Resomorin*" genannten Verb., die aus

Morin (vgl. das voranstehende Ref.) in derselben Beziehung steht, wie das Fisetin 3,3',4-Trioxyflavonol) zum Quercetin (1,3,3',4'-Tetraoxyflavonol) gestaltete sich recht mühsam, speziell wegen der Neigung des neuen Farbstoffs, gelatinös auszufallen. — Die Vff. paarten den *Resorcinaldehyddimethyläther*, $(CH_3O)_2^{2,4}\cdot C_6H_3\cdot CHO$, in alkoh.-alkal. Lsg. mit *Paeonol*, $(CH_3O)^4(HO)^3C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$, zerlegten das nach einiger Zeit ausgeschiedene, intensiv gelbe Na-Salz mit verd. HCl und kristallisierten das so erhaltene *2'-Oxy-2,4,4'-trimethoxychalkon*, $(CH_3O)^{4'}(HO)^{2'}C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{2,4}$, aus A. um. Gelbe Nadeln; F. 157°; Lsg. in konz. H_2SO_4 fuchsinrot. — *Acetylverb.*, $C_{20}H_{20}O_6$. Hellgelbe Warzen aus verd. A.; F. 110—112°. — Die schwierige Umwandlung des Chalkons in das isomere *3,2',4'-Trimethoxyflavanon* (I.) gelingt relativ am besten, wenn man 5 g in 700 ccm A. l., 150 ccm 10%ig. HCl hinzufügt und 24 Stdn. im Sieden erhält; beim Erkalten kristallisiert dann zunächst die Hauptmenge des unveränderten Chalkons aus, dem ein Gemisch des letzteren mit dem entstandenen Flavanon folgt. Kocht man das Gemisch mit viel W. aus, so kristallisiert aus dem Filtrat das Flavanon, welches man aus verd. A. umlöst. Nädelchen; F. 139°; Lsg. in alkoh. NaOH gelb, in konz. H_2SO_4 fuchsinrot. — *α-Isonitrosoderivat*, $C_{18}H_{17}O_6N$. Gelbe Kriställchen aus A.; F. 172° unter Zers.; Lsg. in verd. NaOH gelb; färbt Cs-Beize gelb. — Geht durch kurzes Kochen mit Lg. + 10%ig. H_2SO_4 in *3,2',4'-Trimethoxyflavonol* (II.) über; gelbliche Spieße aus

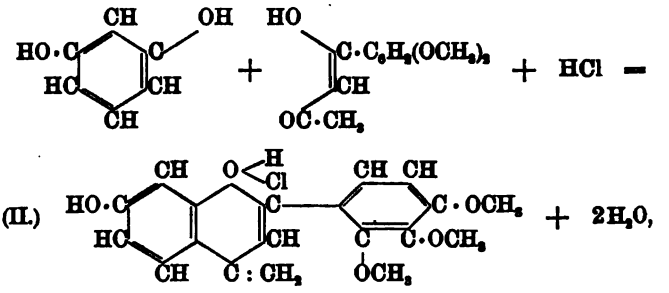
I. 

II. 

Bzl. oder A.; F. 205°; bildet beim Erwärmen mit NaOH ein wl., gelbes Na-Salz; färbt Al-Beize hellgelb; die gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert intensiv bläulichgrün. — *Acetylverb.*, $C_{20}H_{18}O_7$. Kurze Prismen aus A.; F. 189—191°. — Die Entmethylierung von II. mit konz. HJ lieferte das *3,2',4'-Trioxyflavonol* (*Resomorin*), das jedoch schwer kristallisiert zu erhalten war, da es in A. ll. ist und aus verd. A. gelatinös ausfällt; sein *Tetraacetylderivat*, $C_{23}H_{18}O_{10}$, ist dagegen aus verd. A. leicht in rosettenartig gruppierten, dicken Nädelchen vom F. 129—130° zu gewinnen. — Das Resomorin färbt Tonerdebeize schön gelb, Eisenbeizen intensiv olivbraun, also in ähnlicher Weise wie das im voranstehenden Ref. beschriebene 2,2',4'-Trioxyflavonol und das *Morin*. Letzteres enthält nach KOSTANECKI unt. and. ein in *ori*-Stellung zum Carbonyl befindliches Hydroxyl und außerdem die tinktogene Gruppe $-C(:O)\cdot C(OH)<$. Das erwähnte Hydroxyl kann, wie z. B. beim Gentein, ein schwaches Anfärben von Beizen verursachen, sein Färbevermögen ist aber im allgemeinen nicht hoch anzuschlagen, da Oxyflavone mit einem Hydroxyl in leicher Stellung, z. B. Chrysin und Apigenin, auf gebeizter Baumwolle keine Färbungen hervorrufen. Die stark ausgeprägten Färbeeigenschaften des Morins sind demnach der Gruppe $-CO\cdot C(OH)<$ zuzuschreiben, deren beizenfärbende Kraft erfahrungsgemäß durch gleichzeitiges Vorhandensein von Hydroxylen, besonders in den Stellungen 2' und 4', sehr wesentlich verstärkt wird. (Ber. Dtsch. chem. Chem. Ges. **39**. 92—96. 27/1. 1906. [21/12. 1905.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

Carl Bülow u. Carl Schmid, *Über das 2-(2,3,4-Trimethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol] und seine Derivate.* Der Farbstoffcharakter, den schon die einfachsten, aus Resorcin + Acetyl-, bezw. Benzoylaceton erhältlichen Benzopyranderivate vom Typus I. (X = CH_3, bezw. C_6H_5) zeigen (vergl. BÜLOW, VAGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1189. 1783; C. **1901**. I. 1326; II. 309) wird wesentlich verstärkt durch Einführung von Hydroxylgruppen; besonders das 2-o,p-

Dioxyphenylderivat (BÜLOW, SAUTERMEISTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 354. 4715 C. **1904**. I. 670; **1905**. I. 380) zeigte gute tinktorielle Eigenschaften. — Zur Entscheidung der Frage, ob es für die Entstehung echter, lackbildender Benzopyranfarbstoffe notwendig ist, daſs 2 benachbarte Hydroxyle am chromogenen Komplex $CH_2 : \overset{|}{C}\cdot CH : \overset{|}{C}\cdot X$ dieser Verbindungsklasse selbst haften, oder ob es genügt, wenn sie in der in Stellung 2 anhängenden Phenylgruppe untergebracht sind, haben VF Resorcin mit 2,3,4-Trimethoxybenzoylaceton kondensiert:

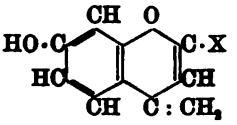


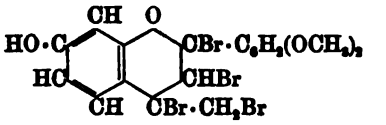
(II.)

und die erhaltene Verb. entmethyliert. Das so gewonnene salzsaure 2-o,m,p-Trioxyphenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran unterschied sich jedoch in seinen färberischen Eigenschaften — abgesehen von einer Vertiefung der Nuance — nicht wesentlich von dem Resorcin-Benzoylaceton-Kondensationsprod. Die von BLUMER u. v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2191; C. **1903**. II. 384) zur Darst. *von 2,3,4-Trimethoxybenzoylaceton*, $(CH_3O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, gegebene Vorschrift läſst sich wie folgt verbessern: Man methyliert *Gallacetophenon*, $(HO)_3^{2,3,4}C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$, mit Dimethylsulfat in der Wärme u. wiederholt die Operation mit dem alkalil. gebliebenen Teil des Prod., d. h. dem *Gallacetophenon-3,4-dimethyläther* hierdurch erreicht die Ausbeute an *Gallacetophenontrimethyläther*, $(CH_3O)_3^{2,3,4}C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$, 80% des Ausgangsmaterials. — Zur glatten Umwandlung des Trimethyläthers in das Trimethoxybenzoylaceton ist ein starker Überschuſs an Essigester + Na erforderlich. Das aus alkal. Lsg. durch CO_2 gefällte und im Vakuum (Kp$_{12}$ 217°) fraktionierte 1,3-Diketon bildete nach dem Umlösen aus verd. A. rhombische Täfelchen vom F. 59—60° und gab beim Schütteln seiner äth. Lsg. mit konz. wss. Kupferacetatlsg. ein kristallin. Cu-Salz, $(C_{12}H_{15}O_5)_2Cu$. Zu Bündeln vereinigte Nädelchen aus verd. A.; F. 150—152°; ll. in absol. A., Bzl., Chlf. — Bei 2-stdg. Einleiten von HCl-Gas in die mit Resorcin versetzte Eg.-Lsg. des Diketons entstand in guter Ausbeute das Oxoniumsalz II. Dunkelgelbe, sternförmig gruppierte Nadeln, zll. in W., A., ll. in Eg., Pyridin; spaltet beim Aufbewahren, sowie beim Lösen in viel W. HCl ab.

Behufs Gewinnung des freien *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyrans*, $C_{19}H_{18}O_5$, übersättigt man die wss. Lsg. des Chlorhydrats nur schwach mit Ammoniak und stumpft den Überschuſs des Alkalis alsbald mit Essigsäure ab. Die Farbbase scheidet sich dann langsam in leuchtend roten, mikrokristallin. Flocken aus, die bei 95° sintern, später sich dunkel färben und bei 105—110° zu einer zähen M. zusammenflieſsen; ll. in A., Bzl., Eg., Pyridin, wl. in W., Ä.; Lsg. in verd. w. NaOH rot, in viel Ammoniakwasser gelb. — Sulfat, $C_{19}H_{18}O_5\cdot H_2SO_4$, Nadelbüschel aus A. + 10% konz. H_2SO_4; färbt sich bei 200° dunkler, schm. bei 203° zu einer stahlblauen Fl.; zll. in A., Eg., W. — Pikrat, $C_{19}H_{18}O_5\cdot C_6H_3O_7N_3$, Mkr. gelbe Nädelchen, die gegen 100° dunkler u. bei 200° schwarz geworden sind, bei 212° sehm. sie unter Zers. — Beim $^1/_4$-stdg. Kochen der Base mit Acetanhydrid entsteht die *7-Acetylverb.*, $C_{21}H_{20}O_6$, in roten, grünschillernden Kristallen; F. 2[illegible]

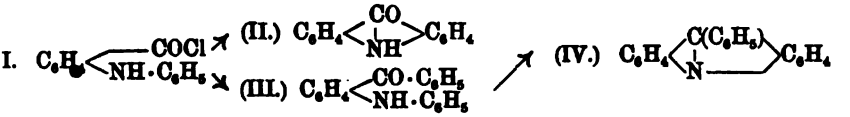
is 247°; kaum l. in A., Ä., Bzl., wl. in Eg.; ll. in h. Bzl., Pyridin. — Durch Einw. on entsprechenden Mengen Brom auf die Eg.-Lsg. der Trimethoxyverb. lassen ch ein Dibromid, bezw. ein Tetrabromid gewinnen. — *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-brommethyl-7-oxy-4-brom-1,4-benzopyran*, $C_{19}H_{18}O_5Br_2$. Roter, mikrokristallin. Nd., er bei raschem Umlösen aus Eg. in grünstichig hellbraune Nädelchen übergeht; . 215° unter Zers.; wird durch Kochen mit A. zerstört. — Bromhydrat, $C_{19}H_{18}O_5Br_2 \cdot$ Br. Granatrote Prismen aus Eg. + HBr; färbt sich beim Erhitzen schwarz, ist ber bei 270° noch nicht geschm.; wl. in k. A. — *2-o,m,p-Trimethoxyphenyl-4-rommethyl-7-oxy-4-brom-1,4-benzopyran-2,3-dibromid* (III.). Dunkelrote Prismen aus

I. 

III. 

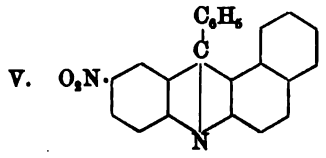
g.; verfärbt sich beim Erhitzen, ohne bei 300° geschm. zu sein; wl. in Chlf., unl. Ä., Bzl., Lg.; zers. sich bei längerem Kochen mit A. oder Eg. — Die Verseifung er Trimethoxyverb. zum *2-o,m,p-Trioxyphenyl-4-methylen-7-oxy-1,4-benzopyran*, $_{16}H_{12}O_5$, gelang durch längeres Erhitzen mit konz. HCl auf 150—180°, Lösen des hlorhydrats in sehr verd. Ammoniak und Übersättigen der sd. Lsg. mit Essigäure. Braune Nadeln, die sich an der Luft langsam zers., wl. in W., besser in ., Eg.; unl. in Ä., Bzl.; Lsg. in NH_3 dunkelrot, in KOH und NaOH braunrot, in onz. H_2SO_4 orangerot. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{12}O_5 \cdot HCl$. Rote, bläulich schillernde lättchen; wl. in W., A.; ll. mit dunkelroter Farbe in verd. Ätzalkalien; im Gegenatz zur Trimethoxyverb. recht beständig. — Bei der acetylierenden Reduktion mit d. Acetanhydrid, Eg. und Zinkstaub geht der trimethylierte Farbstoff in ein *Dihydro-2-o,m,p-trimethoxy-4-methylen-7-acetoxy-1,4-benzopyranol*, $C_{21}H_{22}O_6$, über. rünlichgelbes Pulver aus Bzl. + Lg.; schwärzt sich beim Erhitzen u. schm. bei 30—235°; l. in Eg., Bzl., sd. A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 214—25. 27/1. [6/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

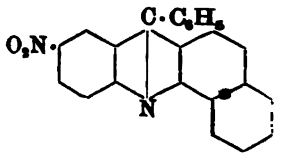
Fritz Ullmann und **Hans W. Ernst**, *Über eine neue Synthese von Phenylakridinderivaten*. Aus dem Chlorid der Diphenylamin-o-carbonsäure (I.) (Ber. Dtsch. hem. Ges. **36**. 2382; C. **1903**. II. 664) entsteht nach der FRIEDEL-CRAFTSschen tk. als Hauptprod. Akridon (II.) neben geringen Mengen Phenylakridin (IV.), wo-über von BADER in nächster Zeit berichtet werden soll. Da sich Akridon unter iesen Bedingungen nicht in Phenylakridin überführen läfst, so mufs das letztere us intermediär gebildetem o-Anilidobenzophenon (III.) entstanden sein. Diese Verb. onnte indes nicht isoliert werden. Verss., sie durch Einführung des Anilinrestes n die o-Stellung von Benzophenonderivaten zu erhalten, verliefen resultatlos; in-



lefs konnte von den Vff. nach dieser Methode eine Nitroverb. dieses Körpers erhalten werden. 2-Chlor-5-nitrobenzophenon gibt beim Erhitzen mit Anilin das -Nitroakridin; das als erstes Einwirkungsprod. entstandene Nitroanilidobenzophenon wird bei Zusatz von Pottasche zur Schmelze als einziges Reaktionsprod. erhalten. Mit H_2SO_4 geht es in Nitrophenylakridin über. Diese Synthese läfst sich durch Anwendung anderer primärer Amine oder Diamine, sowie der Derivate des Chlornitrobenzophenons verallgemeinern.

Experimenteller Teil. Das *2-Chlor-5-nitrobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ (ULLMANN u. MALLET, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1695; C. **98**. II. 348) wird durch Erhitzen einer Lsg. von 14 g Nitrochlorbenzoesäure in 60 ccm Bzl. mit 15 g PCl_5, Eintragen von 14 g $AlCl_3$ in die erkaltete Lsg. und Zers. des Reaktionsprod. mit Eis in 92% Ausbeute erhalten. — Zur Darst. des *2-Anilido-5-nitrobenzophenons* $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (vgl. dazu SCHÖPFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3[illegible]) werden 1 g des Chlornitroderivats mit 1 g Anilin und 1 g Pottasche 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Citronengelbe, glänzende Blättchen, F. 155°; unl. in W., swl. in Lg., wl. in A. und Ä., reichlicher beim Erwärmen, ll. in Bzl.; sämtliche Lsgg. sind gelb gefärbt. — Bei 2—3-stünd. Kochen von 1 g Nitrochlorbenzophenon mit 3 ccm Anilin und 0,3 g wasserfreiem Na-Acetat oder beim Hinzufügen von konz. H_2SO_4 zu der sd. Eg.-Lsg. des Nitroanilidobenzophenons entsteht *2-Nitro-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{12}N \cdot NO_2$. Gelbe Nädelchen (aus A.), F. 209°; unl. in W., swl. in Lg. und Ä., wl. in k. A., reichlicher beim Erwärmen, l. in Bzl., Chlf., Eg. und konz. H_2SO_4; die gelben Lsgg. fluoreszieren schwach grün; ll. in konz. HCl. — Bei der Reduktion von 1 g Nitroakridin mit einer sd. Lsg. von 2,3 $SnCl_2$ in 5 ccm A. und 5 ccm konz. HCl wird das *2-Amino-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{12}N \cdot NH_2$ (HESS u. BERNTSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 693) erhalten. Hellgelbe Nadeln, F. 200°, unl. in W., swl. in k. A., reichlicher beim Erwärmen, l. in Ä. und Chlf., wl. in sd. Lg.; die gelben Lsgg. fluoreszieren grün; die rote Lsg. in Eg. bleibt beim Verdünnen mit W. klar; die gelb gefärbte und grün fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 verliert auf Zusatz von W. die Fluoreszenz. — $C_{19}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Bronzeglänzende Nädelchen; die weinrote Lsg. in sd. W. wird durch rauchende HCl gelb gefärbt; die Lsg. in A. und Eg. sind orangerot, die erstere fluoresziert grün. — *Acetylverb.* $C_{19}H_{13}N_2 \cdot COCH_3$. Gelbe Kristalle aus Bzl., F. 256°, wl. in k. A. und k. Bzl., reichlich beim Erwärmen mit gelber Farbe und blauer Fluoreszenz; wl. in Ä., unl. in Lg.; die gelbe Eg.-Lsg. fluoresziert grün. — Beim Verschmelzen von Chlornitrobenzophenon mit β-Naphtylamin erhält man nur geringe Mengen an Akridinderiv.; beim Erhitzen in amylalkoholischer Lsg. bildet sich ziemlich viel Dinaphtylamin. — Durch 2½-stünd. Erhitzen von 3 g der Chlornitroverb. mit 6 g β-Naphtylamin und 6 g Nitrobenzol auf 205° wird das *2'-Nitro-9-phenyl-1,2-naphtakridin* (V.) dargestellt; strohgelbe, verfilzte Nadeln aus Eg., F. 274°, unl. in W., swl. in Ä. und Lg., wl. in A., l. in sd. Eg. — Das *2'-Amino-9-phenyl-1,2-naphtakridin*, $C_{23}H_{14}N \cdot NH_2$, analog dem Aminophenylakridin erhalten, kristallisiert aus A. in gelben bei 282° schm. Prismen, wl. in Ä. und Lg., l. in sd. Chlf. und A.; die gelben Lsgg. fluoreszieren grün bis blaugrün; die orangefarbene Eg.-Lsg. bleibt auf Zusatz von W. klar. — $C_{23}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Bordeauxrote Nadeln, färben sich beim Kochen mit W. gelb, l. in verd. Essigsäure und A. mit orangegelber Farbe. — 2 g Chlornitrobenzophenon, 4 g α-Naphtylamin und 20 ccm A. geben bei 5-stünd. Erhitzen im





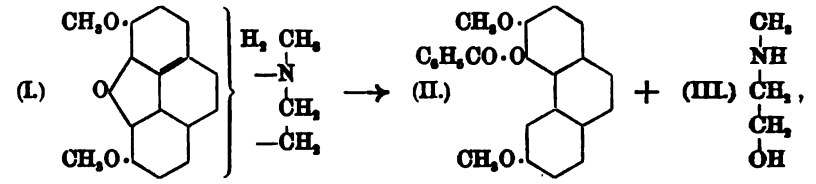
Rohr auf 150—170° das *2'-Nitro-9-phenyl-2,1-naphtakridin* (VI.); gelbe Nadeln aus Eg., F. 264°, unl. in W. und Lg., swl. in sd. A., wl. in k. Eg., reichlicher beim Erwärmen, ll. in Bzl., sll. in Chlf., die gelben Lsgg. fluoreszieren grün. — Das *2'-Amino-9-phenyl-2,1-naphtakridin*, $C_{23}H_{16}N_2$, kristallisiert aus A. in braunen Nadelbüscheln vom F. 224°; wl. in k. A., reichlich in der Wärme, ll. in Bzl. und Chlf., l. in konz. H_2SO_4; die gelben Lsgg. fluoreszieren grün bis blaugrün; l. in verd.

Bei ¼-stünd. Erhitzen von 2 g Chlornitrobenzophenon mit p-Phenylendiamin im CO_2-Strome auf 200° bildet sich das *2-Nitro-7-amino-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{11}N(NO_2)\cdot NH_2$; granatrote Nädelchen aus Bzl., F. unscharf bei 181°, ll. in Chlf., sd. Bzl. und A., wl. in Ä., swl. in Lg., l. in Eg.; die Lsgg. sind gelb bis gelbbraun. — $C_{19}H_{12}O_2N_2\cdot HCl$. Gelbbraune Nädelchen, l. in A. u. Eg. mit trüber, gelber Farbe, löst sich in sd. W. nur teilweise. — Durch eine alkoh. Lsg. von 9 g $SnCl_2$ und 10 ccm rauchender HCl wird die Nitroverb. zu dem *2,7-Diamino-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$, reduziert. Citronengelbe Blättchen aus Bzl., ll. in A., l. in Ä. und Bzl., swl. in Lg.; die gelben Lsgg. fluoreszieren grün; die alkoh. Lsg. färbt sich mit HCl blaurot; die orangefarbene Eg.-Lsg. bleibt auf Zusatz von W. klar; die gelb gefärbte und grün fluoreszierende H_2SO_4-Lsg. wird beim Verdünnen mit W. orangefarben.

Oxyphenylakridine, bezw. ihre Derivate entstehen bei der Verwendung von Chlornitromethoxybenzophenon an Stelle des Chlornitrobenzophenons bei der Kondensation mit Anilin. — 5 g Chlornitrobenzoesäure und 5 g PCl_5 werden in 50 ccm CS_2 gelöst und nach beendigter HCl-Entw. mit 7 ccm Anisol u. 6 g $AlCl_3$ erwärmt. Durch Zers. der Doppelverb. mit Eis und HCl erhält man das *2-Chlor-5-nitro-4'-methoxybenzophenon*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. Nadeln aus Bzl. durch Lg. gefällt, F. 105°; in der Siedehitze ll. in Chlf., Bzl. und Eg., wl. in A. und Ä., swl. in Lg. — Bei 3-stünd. Erhitzen der Methoxyverb. mit Anilin u. K_2CO_3 auf 180° entsteht das *5-Nitro-2-anilido-4'-methoxybenzophenon*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$; gelbe Nadeln oder Blättchen aus A., F. 144—145°, ll. in Chlf. u. Bzl., wl. in sd. A. u. Lg.; die Lsgg. sind gelb bis gelbgrün. Die rotbraune Lsg. in kons. H_2SO_4 bleibt beim Verdünnen mit W. klar und wird orangegelb (Akridinbildung). — Beim Erwärmen des Anilids mit kons. H_2SO_4 auf dem Wasserbade wird eine gelbe kristallinische, oberhalb 360° schm. Substanz, wahrscheinlich eine Sulfosäure des Methoxynitrophenylakridins, erhalten. — Die sd. Eg.-Lsg. des Anilids gibt mit kons. H_2SO_4 das *2-Nitro-4''-methoxy-9-phenylakridin*, $C_{13}H_7N(NO_2)\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$; Kristalle aus A., F. 178°, l. in sd. A. und Ä. mit gelber Farbe; l. in k. Chlf. u. Bzl., swl. in sd. Lg. — Beim Erhitzen des Methoxyakridins mit $AlCl_3$ und Bzl. erhält man das *2-Nitro-4''-oxy-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{12}O_3N_2$; rote Kristalle aus verd. A.; unl. in W. und Lg., wl. in Bzl. und Ä., l. in A.; die gelbbraunen Lsgg. fluoreszieren grün; die Lsg. in NaOH ist gelbbraun. — ¾-stünd. Erhitzen von 2 g Chlornitrobenzophenon mit 4 ccm o-Anisidin u. 2 g K_2CO_3 auf 215° gibt das *2-o-Methoxyanilido-5-nitrobenzophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$; hellgelbe, in A. wl. Nadeln oder grüngelbe, in A. leichter l. Blättchen; beide Modifikationen lassen sich in einander überführen und schm. bei 139°; l. in sd. A. und Ä., wl. in Lg. mit gelber Farbe, zl. in k. Chlf. und Bzl.; die braune Lsg. in kons. H_2SO_4 wird nach einiger Zeit violett. — Beim Kochen von Chlornitrobenzophenon mit o-Anisidin oder besser bei ½-stünd. Erwärmen der Lsg. des Methoxyanilidonitrobenzophenons in der 10-fachen Menge kons. H_2SO_4 auf 90—100° und Fällung der Reaktionsprodd. mit viel W. wird das *5-Methoxy-2-nitro-9-phenylakridin*, $C_{13}H_6N\cdot(NO_2)\cdot(OCH_3)\cdot C_6H_5$, erhalten; orangegelbe Nadeln aus A., F. 285°; wl. in sd. A. mit gelber Farbe, swl. in Ä., l. in kons. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe; die gelbe Lsg. in Bzl. fluoresziert grün; aus der orangegelben, essigsauren Lsg. wird durch W. die Base gefällt. — Sulfat. Rote Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 298 bis 310. 27/1. [15/1.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

R. Pschorr u. **W. Haas**, *Spaltung des Thebains durch Benzoylchlorid.* Beim Erhitzen mit Acetylchlorid zerfällt das Thebain nach FREUND (Ber. Dtsch. chem.

Ges. **30**. 1357; C. **97**. II. 314) in Acetyläthanolmethylamin und Acetylthebaol [= 3,6-Dimethoxy-4-acetoxyphenanthren (PSCHORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4401; C. **1903**. I. 342)]. — In der Absicht, Zwischenprodd. dieser Spaltung zu isolieren, behandelten Vff. das *Thebain* (I.) *mit Benzoylchlorid bei 0°*; jedoch auch unter diesen milderen Bedingungen trat eine ganz analoge Umsetzung wie mit sd. Acetylchlorid ein:



d. h. es bildeten sich unter Aufsprengung des Furanringes, sowie eines N-haltigen Ringes und Lösung einer C-C-Bindung *β-Oxäthylmethylamin* (III.) und *Benzoylthebaol* (II.). — In ähnlich leichter Weise konnte KNORR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3500; C. **1904**. II. 1320) das Thebainjodmethylat durch A. bei 160° in Dimethylaminoäthyläther und Thebaol zerlegen; in beiden Fällen dürfte die auffällige Rk. durch die Neigung hydrierter Systeme, in rein aromatische überzugehen, erklärlich sein. — Als 10 g Thebain, mit 30 ccm Benzoylchlorid übergossen, kurze Zeit bei 0° stehen blieben, entstand eine hellgelbe Lsg., aus der etwa die Hälfte des angewandten Alkaloids zurückgewonnen werden konnte; unter Berücksichtigung dieser Tatsache betrug die Ausbeute an *Benzoylthebaol* (*3,6-Dimethoxy-4-benzoyloxyphenanthren*, $C_{23}H_{18}O_4$, 35% der Theorie. Dünne Nadeln aus Eg.; F. 160—161°; ll. in A., Ä., Chlf., etwas schwerer in Eg. — *Dibromderivat*, $C_{23}H_{16}O_4Br_2$, in Chlf. dargestellt; Nadeln aus Eg.; F. 229°. — Durch Oxydation von II. mit CrO_3 in Eg. bildete sich *Benzoylthebaolchinon*, $C_{23}H_{16}O_6$, das nach dem Umlösen aus Eg. bei 216° schm. u. von 25%ig. $NaOC_2H_5$-Lsg. zu *Thebaolchinon* (F. 234—235°) verseift wurde. — Zur Gewinnung des basischen Spaltprod. wurde die Lsg. des Thebains in Benzoylchlorid mit W. und wenig A. gekocht und das Filtrat von der ausfallenden Benzoesäure und anderen Prodd. nach starkem Einengen und Alkalisieren erhitzt; hierbei ging langsam eine Base über, die durch die Eigenschaften ihres Au-Salzes $C_9H_{19}ONAuCl_4$ (stäbchenförmige Prismen aus W.; F. 145—147°) als *β-Oxäthylmethylamin*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, erkannt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 16—19. 27/1. 1906. [9/12. 1905.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

R. Pschorr, H. Roth u. F. Tannhäuser, *Umwandlung von α-Methylmorphimethin in die β-Verbindung durch Erhitzen. Kristallographisches Verhalten der beiden Isomeren.* Die von KNORR und SMILES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3097; C. **1903**. II. 1133) durch Erhitzen mit alkoh. KOH bewirkte Überführung gelingt auch, wenn man die *α*-Verb. im Vakuum schm. und die Fl., sobald ihre anfangs violette Färbung in hellgelb umgeschlagen ist, rasch überdestilliert. Da hierbei jedoch häufig ohne erkennbare Ursache plötzlich Zers. eintritt, so verfährt man am besten wie folgt: 5 g *α-Methylmorphimethin* werden im evakuierten Kölbchen so langsam erhitzt, daß die Temperatur des Bades erst nach 1½ Stdn. 200—205° erreicht; die Schmelze beginnt unter 13 mm Druck bei 145° Innentemperatur schwach zu sieden; die Wärmezufuhr wird eingestellt, sobald sich die M. auf 197° erwärmt hat. Das gelbrote Prod. wird nach dem Erkalten mit Ä. verrieben u. dann aus Bzl. + Lg. oder Ä. umkristallisiert. Ausbeute 4 g *β-Methylmorphimethin*, $C_{19}H_{23}O_3N$; F. 134—135° (korr.); $[\alpha]_D^{19}$ (in 99%ig. A.) = +412°. — *Benzoat*, $C_{26}H_{27}O_4N$, in Bzl. dargestellt; Nadeln aus A. + PAe.; F. 157° (korr.); $[\alpha]_D^{19}$ (in W.) = +237°. — Das *Jodmethylat*, $C_{20}H_{26}O_3NJ$, fällt kristallinisch aus, wenn man die 10%ige

Die beiden Methylmorphimethine, wie auch das bisher nur in der Dissertation von **R. Fischer** (Berlin 1903) beschriebene *α-Äthylthiocodid* kristallisieren rhombisch-sphenoidisch; da nun nach den Arbeiten von POCKLINGTON "On rotatory polarisation in biaxial Crystals" (Philos. Mag. [6] Bd. **2**. [1900]) und DUFET „Recherches expériment. sur l'existence de la polarisation rotatoire dans les cristaux biaxes" (Bl. soc. franç. de minéral. **27**. Nr. 6 [1903]) optisch zweiachsige Kristalle von obenerwähnter Ausbildung ein erhöhtes Interesse gewonnen haben, wurden die genannten 3 Verbb. eingehend kristallographisch und optisch untersucht. Hierbei zeigte es sich, daſs die Lsgg. der beiden *α*-Verbb. linksdrehend ($[\alpha]_D^{17}$ [in 99%ig. A.] = −212°, bezw. $[\alpha]_D^{22}$ = −55,88°) sind. Beim *α*-Methylmorphimethin u. — nach der analogen Lage u. Form der Ätzfiguren zu schlieſsen — auch kein *α*-Äthylthiocodid tritt das Sphenoid auf der rechten Seite auf. Beim *β*-Methylmorphimethin ist die Lsg. rechtsdrehend ($[\alpha]_D^{19}$ = +412°); das Sphenoid liegt hier links, u. auch die Ätzfiguren sind entgegengesetzt orientiert wie bei der *α*-Verb. — Das Drehungsvermögen im Kristall wurde beim *α*-Methylmorphimethin in der Richtung der optischen Achse als rechtsdrehend bestimmt; die Ebene der optischen Achse liegt hier $\parallel \infty P\breve{\infty}$ (010). bei der *β*-Verb. dagegen $\parallel \infty P\bar{\infty}$ (100). — Auf die umgekehrte Lage des Sphenoids zum Sinne des Drehungsvermögens hat bereits LIEBISCH (Grundriſs d. physikal. Kristallographie, S. 159) beim *e*- und *d*-Carvontetrabromid hingewiesen, während auf den bei Änderung des Drehungsvermögens im Kristall vorkommenden Wechsel in der Lage der optischen Achsenebene schon von DUFET (beim K- u. NH_4-Seignettesalz) aufmerksam gemacht worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 19—26. 27/1. 1906. [9/12. 1905]. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ. Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ.) STELZNER.

A. Hantzsch, *Zur Natur der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe.* Gegenüber der von KEHRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2577. 2959; C. **1905**. II. 637. 1351) verfochtenen Auffassung der *Oxazin-* und *Thiazinfarbstoffe* als Oxonium-, bezw. Thioniumverbb. verteidigt Vf. die ältere Auffassung dieser Farbstoffe als chinoide Ammoniumverbb. Alle unzweifelhaften Oxonium- und Thioniumsalze von der Form I und II, also gerade die Substanzen, welche nach KEHRMANN die Muttersubstanzen von Meldolablau und Methylenblau sein sollen, werden durch W. vollständig zers.; sie leiten sich also von äuſserst schwachen Basen ab, die weder in freiem, noch in gel. u. dissociiertem Zustande bestehen. In schärfstem Gegensatze hierzu sind die Farbstoffsalze aus amidierten Oxazinen und Thiazinen unzers. und ohne Hydrolyse in W. l. echte Neutralsalze, deren Basen bisweilen von der Stärke der Alkalien sind. Nach allen bisherigen Erfahrungen ruft nun der bloſse Eintritt der NH_2-Gruppe in das Molekül schwacher Basen überhaupt keine wesentliche Änderung der Basicität hervor.

Die von KEHRMANN (s. S. 462) dargestellten Diarylsulfinsalze, $Ar_2 > S(R)X$ bestätigen durch ihren langsamen Zerfall schon in wss. Lsg., und die von KEHRMANN selbst hervorgehobene geringe Beständigkeit der Sulfinbasen mit 2 Arylen, daſs die Methylenblausalze und die Methylenblaubase nicht Thioniumverbb. sein können.

Gegenüber der Behauptung KEHRMANNs, daſs es noch nicht sicher sei, ob überhaupt schon Farbstoffe mit chinoider Ammoniumgruppe dargestellt seien, erinnert Vf. daran, daſs Methylenasur u. BINDSCHEDLERs Grün keine andere als die

chinoide Auffassung zulassen. Ersteres, das *Methylenasur* (III.), würde, wenn man ihm die Thioniumformel IV zuschreiben wollte, als Sulfosäurechlorid erscheinen; als solches müſste es durch W. in Sulfosäure und HCl zerlegt werden; statt dessen verhält es sich wie ein richtiges Ammoniumsalz. Man kann sogar die freie Methylenazurammoniumbase erhalten. Die aus der blauen Salzlsg. durch überschüssiges Natrium erzeugte Fällung, die dem festen Salze an Farbe und Aussehen gleicht, geht, sobald das Natron durch Auswaschen entfernt ist, in wss. Lsg., und zwar mit demselben Azurblau wie das Farbsalz; noch leichter löst sie sich in A.; diese Lsg. ist zwar violett, wird aber durch Zusatz von W. ebenfalls wieder azurblau. Die Methylenazurbase muſs die Gruppe $HO\cdot(CH_3)_2N:C_6H_3$ enthalten und kann nicht (nach KEHRMANNs Auffassung) die Gruppe $\geqslant SO_2\cdot OH$ enthalten; denn dann wäre sie eine Sulfosäure u. keine Base. Das *Bindschedlersche Grün*, welches

III.

$$Cl(CH_3)_2N:C_6H_3<\begin{matrix}N-\\SO_2\end{matrix}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$$

IV.

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N-\\SO_2Cl\end{matrix}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$$

überhaupt nicht anders als chinoid, $Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$, formuliert werden kann, verhält sich ebenfalls wie ein echtes Ammoniumsalz; die grüne Farbe der Lsg. bleibt bei Zusatz von überschüssigem Natriumacetat lange Zeit bestehen, ein Zeichen, daſs auch das Acetat nicht hydrolysiert ist.

Zum Schluſs protestiert Vf. gegen die durch nichts begründete Behauptung KEHRMANNs, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe, insbesondere die Leitfähigkeitsmessungen stimmten mit der Chinium-(Thionium)-Theorie überein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 153—59. 27/1. 19[illegible] [27/12. 1905.].) PRAGER.

Wilhelm Traube u. Walther Nithack, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine der Pyrimidinreihe.* Nach früheren Unterss. von TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1371. 3035; LIEBIGs Ann. **331**. 64; C. **1900**. I. 1272; II. 1204; 19[illegible] I. 1198; vgl. auch GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1234; C. 19[illegible] I. 1279) kann man das Xanthin und analoge Verbb. durch Einw. organischer [illegible] auf gewisse o-Diaminopyrimidine darstellen. Es hat sich nun gezeigt, daſs man diese Rk. nach Art der Benzimidazolsynthesen umgestalten, d. h. das o-Diaminopyrimidin mit *Aldehyden* kondensieren u. die so gewonnenen Alkylidenverbb. durch Erhitzen mit einem zweiten Mol.-Gew. Aldehyd oder Oxydieren mit $FeCl_3$ in Purinbasen umwandeln kann; z. B.:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_3\cdot N-CO\\ OC\quad C\cdot NH_2\\ CH_3\cdot N-C\cdot NH_2\end{matrix} + C_6H_5\cdot CHO = \text{(II.)}\quad \begin{matrix}CH_3\cdot N-CO\\ OC\quad C\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot N-C\cdot NH_2\end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\cdot N-CO\\ OC\quad C\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot N-C\cdot NH_2\end{matrix} + C_6H_5\cdot CHO = \text{(III.)}\quad \begin{matrix}CH_3\cdot N-CO\\ OC\quad C-N\\ CH_3\cdot N-C-N\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_5\\ C\cdot C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

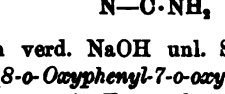
$$\begin{matrix}CH_3\cdot N-CO\\ OC\quad C\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot N-C\cdot NH_2\end{matrix} + O = \text{(IV.)}\quad \begin{matrix}CH_3\cdot N-CO\\ OC-C-NH\\ CH_3\cdot N-C-NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5 + H_2O$$

3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-benzylidenaminopyrimidin, $(CH_3)C_4HO_2N_2(NH_2)(N:CH\cdot C_6H_5)$, wurde durch Zufügen der berechneten Menge *Benzaldehyd* + etwas A. zu einer sd. Lsg. von *3-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin* (Ber. Dtsch. chem.

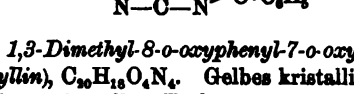
A.; wird von sd. W. langsam, von Mineralsäuren rasch u. vollständig in die Komponenten gespalten; reduziert k. ammoniakal. Ag-Lsg. stark; hinterläßt beim Eindampfen mit HNO_3 einen purpurroten Rückstand. — Mit *Salicylaldehyd* wurde analog das *3-Methyl-2,6-dioxy-4-amino-5-o-oxybensalaminopyrimidin*, $C_{12}H_{12}O_3N_4$, gewonnen, gelbe Nadeln aus A. — Durch Erhitzen mit Benzaldehyd auf 180° geht die Benzalverb. in *3-Methyl-8-phenyl-7-benzylxanthin*, $(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)C_5O_2N_4$, über; das aus A. umgel. Prod. ist gelblich und l. sich in Alkalien mit ebenfalls gelber Farbe. — Erwärmt man das Methyldioxydiaminopyrimidin mit Eg., bis der größte Teil in Lsg. gegangen ist, gibt dann 35%ig. *Formaldehyd*lsg. und, sobald die Fl. klar geworden ist, sublimiertes $FeCl_3$ hinzu, so erhält man nach starkem Eindampfen ein Rohprod., das in NH_3 nicht völlig l. ist. Aus dem Filtrat fällt 25%ig. Essigsäure das schon von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1986; C. **98**. II. 768) und TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3048; C. **1900**. II. 1206) auf anderen Wegen gewonnene *3-Methylxanthin*, $C_6H_6O_2N_4$. Schneller rein kann man die Verb. erhalten, wenn man das aus der eingeengten essigsauren Lsg. abgeschiedene Rohprod. unter Zusatz von Tierkohle mit verd. HCl kocht, das eisenhaltige Filtrat mit NH_3 übersättigt, aufkocht, von $Fe(OH)_3$ abfiltriert und mit verd. Essigsäure ansäuert. Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 300° dunkel färben, ohne zu schm.; in k. W. und A. wl., leichter in h. W.; ll. in SS. und Alkalien; der beim Eindampfen mit Chlorwasser verbleibende Rückstand färbt sich mit NH_3 purpurn; beim Abrauchen mit HNO_3 entsteht ein gelbliches Prod. Charakteristisch ist das Verh. gegen $AgNO_3$: Aus der ammoniakal. Lsg. der Purinbase fällt dieses Salz einen gallertartigen, gegen Hitze beständigen Nd.; aus der Lsg. der Base in verd. HNO_3 scheidet sich das Ag-Salz beim Erkalten in dünnen Nadeln aus, die sich beim Erwärmen oder 24-stünd. Stehen mit der Mutterlauge in Prismen verwandeln. — *3-Methyl-8-o-oxyphenylxanthin*, $C_{12}H_{10}O_3N_4$, wurde durch Oxydieren einer salicylaldehydhaltigen Eg.-Lsg. des 3-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidins mit $FeCl_3$ synthetisiert; in h. A. ll. Nädelchen. — Analog wurde aus *Valeraldehyd* das *3-Methyl-8-isobutylxanthin*, $C_{10}H_{14}O_2N_4$, gewonnen; Nadeln aus wenig Wasser.

Die *5-Benzalverb.* (II.) *des 1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidins* (I.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3053; C. **1900**. II. 1207) kristallisiert aus der alkoh. Lsg. der Komponenten langsam in orangegelben Nadeln aus; F. 220° unter Zers.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. stark; wird von h. W. und SS. gespalten. — Geht bei längerem Erhitzen mit Benzaldehyd auf 180° in *1,3-Dimethyl-8-phenyl-7-benzylxanthin* (*8-Phenyl-7-benzyltheophyllin*) (III.) über, das, aus A. umkristallisiert, hellgelb gefärbt erscheint und bei 221° unter Zers. schm. — Die Oxydation der Benzalverb. II. mit $FeCl_3$ in A. führte zum *1,3-Dimethyl-8-phenylxanthin* (*8-Phenyltheophyllin*) (IV.); rhombische Täfelchen aus Eg.; verändert sich beim Erhitzen auf 300° nicht; unl. in W., A.; l. in w. Alkalien. — *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4-amino-5-o-oxybensalaminopyrimidin*, $(CH_3)_2C_4O_2N_2(NH_2)(N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH)$, aus I. und Salicylaldehyd in A.; gelbe Nadeln; zers. sich bei 142°; leicht in die Komponenten spaltbar. — Beim Erhitzen des o-Diamins mit 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd auf 180° entsteht dagegen,

V.



VI.



neben in verd. NaOH unl. Stoffen, das *1,3-Dimethyl-8-o-oxyphenyl-7-o-oxybenzylxanthin* (*8-o-Oxyphenyl-7-o-oxybenzyltheophyllin*), $C_{20}H_{16}O_4N_4$. Gelbes kristallinisches Pulver aus wenig Eg.; schon in k. Alkalien (mit gelber Farbe) l. — Die gemein-

schaftliche Oxydation von Base I. und 2 Mol.-Gew. Valeraldehyd in alkoh. Lg. mittels $FeCl_3$ ergab *1,3-Dimethyl-8-i-butylxanthin* (*8-Isobutyltheophyllin*), $C_{11}H_{18}O_2N_4$; das Rohprod. mufste mit verd. H_2SO_4 bis zum Verschwinden des Aldehydgeruchs gekocht und das Filtrat von Unlösl. mit NH_3 gefällt werden. Nadeln aus W., F. 227°; sll. in A., ll. in Eg., h. W. — Fügt man zur h. wss. Lsg. des *6-Oxy-2,4-triaminopyrimidins* (V.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1377; C. **1900**. I. 1273) die berechnete Menge Benzaldehyd, so fällt die *5-Benzalverb.*, $C_{11}H_{11}ON_5$, in gelben, bei 276° unter Zers. schm. Nadeln aus, die durch SS. leicht spaltbar sind und beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 180° in *8-Phenyl-7-benzylguanidin* (VI.) übergehen. Hellgelbe, in h. A. ll. Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 227—35. 27/1. [11/12.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) STELZNER.

W. B. Hardy, *Kolloidale Lösung. Die Globuline.* Es gibt drei Arten von kolloidalen Lsgg. Die ersten werden durch kleine Konzentrationen von Elektrolyten gefällt (Hydrosole der Metalle, SiO_2 und Al_2O_3), die zweiten werden durch Elektrolyte gar nicht beeinflufst (Albumin und Gelatine), die dritten sind nur in Ggw. von Elektrolyten stabil. Zur letzten Klasse gehören die *Globuline.* Globulin selbst ist in W. unl., doch löst es sich in SS. u. Alkalien auf. Reines Säureglobulin und Alkaliglobulin kann man durch Eindampfen einer konz. Lsg. u. Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 oder KOH darstellen. Ihre Lsgg. leiten den Strom, und das Globulin wird durch diesen transportiert; daher ist Globulin ein amphoterer Elektrolyt. Die kolloidalen, geladenen Teilchen unterscheiden sich jedoch merklich von den wirklichen Ionen. Ihre Molekulargröfse ist von einer anderen Größenordnung als die des Lösungsmittels. Es ist daher zweckmäfsig, sie als „Pseudoionen" zu bezeichnen.

Zu seinen eigenen Verss. benutzt Vf. zumeist Globulin aus Rinderserum. Der Punkt, an welchem Lsg. durch S. oder Alkali eintritt, ist nicht scharf bestimmbar, vielmehr ist der Übergang von einer undurchsichtigen Suspension zu einer klaren Lsg. ein stetiger. Die trübe Lsg. besteht aus 2 Phasen, von denen jede alle 3 Komponenten, Globulin, Elektrolyt und W. in variablen Verhältnissen enthält und daher als Lsg. zu bezeichnen ist. Zur Unters. des Einflusses verschiedener Elektrolyte wurden 2 Methoden angewendet: 1. wurden geringe Mengen Alkali oder S. zu einer Suspension hinzugefügt und der nicht gelöste Anteil durch Centrifugieren abgetrennt, 2. wurde der Betrag des Lösungsmittel bestimmt, der notwendig ist, einen bestimmten „Grad" von Lsg. bei gegebenen Volumina zu erhalten. Zur Auflösung von 1 g trockenen Globulins sind ungefähr die gleichen Mengen der starken einbasischen SS. notwendig; Monochloressigsäure wirkt ebenso wie HCl u. HNO_3; von den schwachen Fettsäuren ist ein mit wachsender Schwäche zunehmender Betrag erforderlich; ebenso ist von H_2SO_4, Wein- und Oxalsäure ungefähr das Doppelte wie von HCl zur Lsg. notwendig. Citronensäure u. Phosphorsäure haben den dritten Teil der lösenden Wrkg., Borsäure nur eine sehr geringe. Hieraus geht hervor, dafs eine Salzbildung eintritt, welche bei den schwachen SS. durch Hydrolyse beeinträchtigt ist. Für Basen wurde ein analoges Ergebnis erhalten; NH_3 löst ebenso gut wie NaOH. Starke SS. lösen weniger Globulin als starke Basen. Temperaturerhöhung (von 2—40°) verstärkt die Hydrolyse, doch lösen sich die beim Erwärmen ausgeschiedenen Teilchen beim Abkühlen nur sehr langsam oder gar nicht auf. Reines Globulin reagiert sauer für Lakmus, färbt Phenolphtaleïn nicht und Methylorange kaum merklich. Möglicherweise ist die Rk. mit Lakmus auf CO_2 oder anderen Verunreinigungen zurückzuführen. Mit NaOH kann es unter Anwendung von Phenolphtaleïn scharf titriert werden. Methylorange wird beim Zusatz einiger Tropfen $^1/_{100}$-n. HCl zuerst deutlich gelb gefärbt, u. die Farbe schlägt erst bei weiterem Zusatz in Rosa über. Die Differenz

S. ist.

Der Grad der Hydrolyse von Alkali- und Säureglobulinen wurde bestimmt durch Messung seiner katalytischen Wirksamkeit auf die Verseifung von Methylacetat und die Rohrzuckerinversion. Die Verss. ergeben, daſs der Säurecharakter der stärkere ist. SS. gegenüber verhält es sich wie eine Aminosäure; aus dem Verhalten gegen Basen kann geschlossen werden, daſs es mehrere ersetzbare H-Atome besitzt und zur B. von sauren Sachen befähigt ist; das saure Ba-Salz scheint unl. zu sein.

Das Leitvermögen von Alkali- und Säureglobulin wurde bei 18° mit nichtplatinierten Elektroden bestimmt; das Leitvermögen der Suspension wurde von dem der Salze abgezogen, da es nicht zu vernachlässigen ist. Das Leitvermögen der Alkalisalze steigt mit wachsender Verdünnung viel weniger als das der Salze mit SS. Auch hieraus geht hervor, daſs der Säurecharakter stärker ist als der basische. Das Alkali- und selbst das Ammoniumsalz scheint sehr wenig hydrolysiert zu sein. SACKUR hatte geschlossen, daſs die hohe innere Reibung von Kaseïnalkalilsgg. im wesentlichen durch den Gehalt an Kaseïnionen bedingt ist; diese Annahme wurde bei den Globulinlsgg. bestätigt; denn eine Lsg. von Globulin in Neutralsalzen, in denen keine Globulinionen enthalten sind, hat eine viel geringere Viskosität als eine solche in freier S. oder Alkali; am gröſsten ist sie in Alkali, weil in ihr die meisten Ionen u. die geringste Hydrolyse vorliegen. Mit der Konzentration steigt die Viskosität ganz auſserordentlich; man kann daher annehmen, daſs in konz. Lsg. sich komplexe Ionen von solcher Gröſse bilden, daſs die Homogenität der Lsg. aufhört, und die Fl. eine hohe innere Reibung erhält, wie sie einem heterogenen System charakteristisch ist.

Die spezifische Geschwindigkeit der Globulinionen wurde durch die Bewegung einer Grenze nach der Methode von WHETHAM (Phil. Transaction **1893**. A. 337) direkt bestimmt. Bei 18° ist die Beweglichkeit von Essigsäureglobulin $23 \cdot 10^{-6}$ cm/sek., von HCl-Globulin etwa 10 u. von NaOH-Globulin $7{,}7 \cdot 10^{-6}$. Offenbar sind in der ersten Lsg. die von der Elektrizität transportierten Teilchen hydrolytisch abgespaltene, kolloidale Pseudoionen, die also eine gröſsere Beweglichkeit besitzen, als die wirklichen Ionen.

Die Salzglobuline sind Molekularverbb. von Globulin und Neutralsalzen; da sie durch einen Überschuſs von W. unter Abscheidung von Globulin zersetzt werden, so sind sie nur bei Ggw. von viel Salz beständig; durch Verdünnung werden sie gefällt, und dies ist ein wesentlicher Unterschied gegen die Lsgg. in Säuren und Alkalien. Alkaliglobuline werden leicht durch Neutralsalze gelöst, Säureglobuline werden durch sie zersetzt. Diese Verhältnisse werden veranschaulicht durch die Gleichungen:

$$G + BS \rightleftharpoons GBS; \qquad GB + BS = GB \cdot BS; \qquad GHS + BS = GBS + HS.$$

Faſst man die Globuline als Aminosäuren auf, so ist es wahrscheinlich, daſs sich das Salzmolekül an das N-Atom der Aminogruppe anlagert, daher kann Säureglobulin, dessen N durch das Säuremolekül abgesättigt ist, keine Salze binden. Im Serum sind keine Globulinionen enthalten. Möglicherweise entsteht das Globulin durch Zers. eines komplexen Proteïds des Serums. (Journ. of Physiology **33**. 251 bis 337. 30/12. 1905. Cambridge. Physiol. Lab.) SACKUR.

Physiologische Chemie.

Angel Gallardo, *Die Eigenschaften der Kolloide und die dynamische Erklär der Zellteilung.* Die bei der Zellteilung vor sich gehenden Prozesse werden auf verschiedene elektrische Ladung der Chromosomen und des Cytoplasmas zurü geführt. Zum Verständnis der Längsteilung der Chromatinfäden wird die The von J. PERRIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 564; C. **1903**. II. 1102) kolloidale Lagg. herangezogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 228—30. 29. ROTH

Vittorio Pavesi, *Vergleichende Studien über drei Arten einheimischer Papa arten.* Verfasser gibt zunächst eine genauere morphologisch-anatomische Beschr bung von Papaver Rhoeas Linn., P. dubium Linn. und P. hybridum v. Apululum Ten. = Argemonoides Ces. Wie bereits O. HESSE gezeigt findet sich *Rheadin* in fast allen Organen von P. Rhoeas, und zwar im Mittel etwa 0,005 g in den Wurzeln, 0,004 g in den Blättern und den Stengeln, 0,0 den Blütenknospen, 0,025 in den Pistillen und 0,017 g in den fast reifen, grü Kapseln; in den letzteren hält sich Rheadin ziemlich lange, auch nach eingetrete Reife, selbst nach dem Tode der Pflanze, in sehr labiler Bindung mit schwach SS., bezw. Tanninen, in den trockenen Kapseln zum Teil in freiem Zustande. D Samen sind fast frei von dem Alkaloid. Zur Extraktion des Rheadins wurden betreffenden fein gepulverten Organe mit Kalkmilch zu einem Brei verrührt, der Luft getrocknet, 2—3 Tage mit Ä. am Rückflußkühler extrahiert, das Alka dem Ä. mit einer Natriumtartratlsg. entzogen und mit NH_3 gefällt. Das Rhea bildet dünne, doppelbrechende Nadeln, $C_{21}H_{21}O_6N$, die entgegen HESSE (Liebig Ann. **140**. 146) erst bei 238—240° sich bräunen u. bei 245—247° schm. 1 l 9 A. löst 1,5 g des Alkaloids, leichter l. in Bzl. und warmem Amylalkohol. Pt-Sa $(C_{21}H_{21}O_6NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Bei der bekannten Rotfärbung des Rheadins m verd. H_2SO_4 oder HCl handelt es sich wahrscheinlich um die B. eines Gemisch von 2 N-haltigen Körpern. Daneben entsteht, besonders in der Wärme, wie auc HESSE gezeigt, das von diesem als Isomeres des Rheadins angesprochene *Rheagen* Bei längerem Erhitzen mit verdd. Mineralsäuren bilden sich nach Vf. noch and dem allerlei Zersetzungsprodd. Das *Rheagenin* (aus A. umkristallisiert), F. 235—23 erscheint in optischer Hinsicht u. besonders bezüglich des Brechungsvermögens, ähn mit dem Rheadin. Gegenüber den gewöhnlichen Alkaloidreagenzien ist letzte empfindlicher als Rheagenin. 1 l 95°ig. A. löst 4 Tle. Rheagenin. Dieses gibt m verd. HBr und mit Bromwasser ein beständigeres gelbes *Tribromid*, $C_{21}H_{21}O_6N$ als das Rheadin. Beide Alkaloide geben dieselben Farbenrkk. z. B. mit k. H_2SO_4, mit den Reaktiven von ERDMANN, MARQUIS, FRÖHDE mit HNO_3 etc. D von HESSE bereits angenommene *Mekonsäure* findet sich in geringer Menge im Milchsaft von *P. Rhoeas.*

Untersuchungen über P. dubium. Weit besser als morphologisch lä sich diese Art von P. Rhoeas chemisch unterscheiden, da sie, wie Vf. bereits m geteilt (Rendiconti del R. Ist Lomb. di. sc. e lett. [2] **38**. 117; C. **1905**. I. 8 *Aporhein* enthält. *Mekonsäure* scheint in etwas größeren Mengen in dieser Papave art vorzukommen. — In P. hybridum sind anscheinend nur ganz minimale Mengen eines von Rheadin verschiedenen Alkaloids anzunehmen. — Andere Varietäten v P. strigosum, pinnatifidum, obtusifolium u. commutatum stehen zwischen P. Rhoeas und P. dubium. (Estr. aus Atti del R. Ist. Bot. della Univ. di Pavia 1906. 45 S.; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau

G. André, *Über die Variationen der Phosphorsäure und des Stickstoffs* in d

vom Pyrethrum. Das Verhältnis der Gesamtphosphorsäure in dem Safte der Blätter vom Pyrethrum, der 100 Teilen der Trockensubstanz entspricht, zu der Gesamtphosphorsäure in 100 Teilen Trockensubstanz ist im Maximum $^{67}/_{100}$, und dieses Verhältnis zeigt, im Gegersatz zu den Mohnblättern, während der beobachteten Vegetationsperiode nur geringe Schwankungen. Im letzten Falle ist das erwähnte Verhältnis $^{60}/_{100}$, wenn die Blütenknospen noch nicht erschienen sind, es steigt auf $^{75}/_{100}$ im Moment ihres Auftretens und sinkt auf $^{50}/_{100}$, wenn die Blütenbildung vollendet ist. Das Verhältnis des Gesamt-N der Blattsäfte, 100 Teilen Trockensubstanz entsprechend, zu dem Gesamt-N in 100 Teilen Trockensubstanz ist nahezu konstant $^{36}/_{100}$. Es besteht also keine absol. Beziehung zwischen der Wanderung des Stickstoffs u. der der Phosphorsäure. Diese scheint bei einer annuellen Pflanze, wie dem Mohn, schneller aus den Blättern zu wandern als der Stickstoff. Dies wird auch deutlich, wenn man das Verhältnis der Gesamtphosphorsäure des Saftes und den Gesamt-N desselben Saftes einerseits und das der Gesamtphosphorsäure des Saftes und des l. „Amino-N" (der nach Entfernung der koagulablen Eiweifskörper in der Lsg. zurück bleibt) andererseits nimmt. Die Zahlen sind bezw. $^{126}/_{100}$ und $^{192}/_{100}$ anfangs und sinken auf $^{98}/_{100}$ und $^{100}/_{100}$ zur Zeit der vollendeten Blütenbildung des Mohns. — Die Phosphorsäure der im Safte der Mohnblätter präexistierenden Phosphate beträgt übrigens etwa 95 % der Gesamtphosphorsäure dieses Saftes in den letzten Stadien der Entwicklung. Dieses Verhältnis ist ein wenig niedriger bei den Blättern des Pyrethrum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 226—27. [22/1.*].)

Rona.

R. Lépine und **Boulud**, *Über die Glucuronsäure der Blutkörperchen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1037; **141**. 175 und 453; C. **1903**. II. 127; **1905**. II. 689 und 1188.) In Fortsetzung der früheren Unterss. zeigen Vff., dafs die von den Blutkörperchen am meisten entfernte Schicht des Serums keine vor dem Erhitzen reduzierende Glucuronsäureverbb. enthält; die tiefer liegende Schicht enthält eine geringe Menge davon. Der geringere Gehalt der letzteren an Zucker — im Vergleich mit der oberen Schicht — ist auf die glykolytische Wrkg. der benachbarten Blutkörperchen zurückzuführen. Die obere Schicht der Blutkörperchen ist infolge der Befeuchtung mit Serum reicher an Zucker als die tiefere, hingegen ist sie ärmer an Glucuronsäure, da die Glykolyse derselben, infolge der Anwesenheit der weifsen Blutkörperchen in dieser Schicht intensiver ist. In wenigen Ausnahmefällen ist die Glykolyse in den Blutkörperchen während des Centrifugierens intensiv genug, um die Glucuronsäure ganz zum Verschwinden zu bringen. Andererseits kann, wie zwei Beispiele zeigen (cf. Original), während der Dauer des Centrifugierens auch Glucuronsäure gebildet werden. Bei der Beurteilung der Menge der Glucuronsäure mufs daher die nachträgliche Zerstörung oder B. dieser S. in Betracht gezogen werden, wie auch die Anwesenheit von Serum bei den roten Blutkörperchen. In den Blutkörperchen des venösen Blutes des Menschen ist die Menge der Glucuronsäure, anscheinend der bei den Hunden gefundenen, gleich. (In zwei Fällen 21, bezw. 25 % der reduzierenden Substanzen.) Wird das Blut in einer in Eis gekühlten Röhre aufgefangen, so enthält das Serum im allgemeinen keine Glucuronsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 196—99. [22/1.*].)

Rona.

L. Van Italllie, *Über Blutkatalasen.* Katalasen sind im Pflanzen- und Tierreich verbreitete Enzyme, die im Stande sind, H_2O_2 in Sauerstoff u. W. zu spalten. Über die Beständigkeit der im Blut von Mensch u. Tieren vorhandenen Katalasen gegen höhere Temperatur bestehen Widersprüche, zu deren Entscheidung Vf. je 5 ccm verschiedener Blutarten in einer Verdünnung 1:1000 $^1/_2$ Stde. auf 63° er-

wärmte, dann auf 15° abkühlte und mit 3 ccm einer 1 %ig. neutralen H_2O_2-Lg mischte. Blut von Menschen und Affen (Macacus cynomolgus) entwickelte Sau stoff, enthielt also noch Katalase, Blut von Pferden, Rindern, Schweinen, Ziege Schafen, Kaninchen, Ratten, Hasen, Hühnern, Tauben, Knochenfischen u. Frösch war durch das Erwärmen gegen H_2O_2 wirkungslos geworden. Selbst eine so g sehnliche Menge Katalase, wie sie in der Leber des Frosches vorhanden ist, ver durch den Prozefs alle Kraft. Vf. hat auch den zeitlichen Verlauf der Abschwächu der Katalase unter den angegebenen Bedingungen verfolgt, eine Tabelle darü aufgestellt und die Kurven gezeichnet. 5 ccm Menschenblut 1 : 1000 zers. währ 90 Min. in einer 1 %ig. H_2O_2-Lsg. bei 15° nach 0 Min. Erwärmung auf 63° 107,5 m H_2O_2, nach 110 Min. 1,4 mg H_2O_2, Affenblut nach 0 Min. 107,3, nach 100 M 2,9 mg H_2O_2, arterielles Pferdeblut nach 0 Min. 66,6, nach 10 Min. 0 mg H_2 venöses nach 0 Min. 43,9, nach 10 Min. 0 mg H_2O_2, Rinderblut nach 0 Min. nach 30 Min. 0 mg H_2O_2, Ziegenblut nach 0 Min. 8,8, nach 25 Min. 0 mg H_2 Taubenblut nach 0 Min. 0,7, nach 5 Min. 0 mg H_2O_2. Eigenartig ist, dafs sic hier wieder, wie bei den Blutproben nach Uhlenhuth u. nach Neisser u. Sac die Blutsorten von nahe verwandten Tieren (Mensch und Affe) eine Beziehung i katalytischen Vermögens zeigen, sowohl in der absol. Kraft, als auch in dem v mehrten Widerstand gegen Temperaturerhöhung. (Pharmaceutisch Weekblad 4 27—32. 13/1. 1906. [Dez. 1905.] Utrecht.) Leimbach

L. Van Itallie, *Die Unterscheidung eiweifshaltiger Körpersäfte.* Nachdem i mikroskopische, chemische und spektroskopische Unters. gezeigt hat, dafs man mit Blut u. nicht mit anderen Körpersäften (Sperma, Milch) zu tun hat, zieht m die verdächtigen Flecken mit W. bei Zimmertemperatur aus und untersucht d Auszug auf sein Verhalten gegen H_2O_2 vor und nach dem Erhitzen auf 63° (v voranst. Ref.). Die Katalasenrk. kann auch zur Unterscheidung von Frauen- u Kuhmilch dienen. Kuhmilch, die ½ Stde. auf 63° erhitzt worden war, zers. H nicht mehr, während Frauenmilch, die unerhitzt 24,8 ccm Sauerstoff lieferte, nac 15 Min. langem Erhitzen auf 63° 18 ccm Sauerstoff lieferte, nach 45 Min. 7,5 cc nach 60 Min. 4,0 ccm. (Pharmaceutisch Weekblad 43. 33—35. 13/1. 1906. De 1905. Utrecht.) Leimbach

Léon Meunier, *Über die „Kaumittel" in der stomacalen Therapie.* Vf. unt suchte die Wrkg. der namentlich in Amerika sehr verbreiteten Kaumittel (chewin gum, pepine gum u. a. m.) auf die Verdauung und konnte infolge der Vermehru der Speichelsekretion bei dem Gebrauche dieser Mittel eine bedeutende Begünstigu der Verdauung der Stärke konstatieren. In Fällen von Hyperaciditāt, wo d Stärkeverdauung leidet, können die Kaumittel mit Erfolg angewendet werd (Bull. des sciences pharmakolog. 13. 23—28. Jan.) Rona

Georg Rosenfeld, *Über die Entstehung von Fett aus Kohlehydraten.* I Verss. ergaben, dafs kein inneres Organ der Sitz der Fettbildung aus Zucker s kann. Das Fett mufs sich aus Kohlehydraten im Unterhautgewebe an der A lagerungsstelle bilden; es scheinen die Zellen des Paniculus die Aufgabe der Sy these des Fettes aus den Kohlehydraten zu haben. Dafür kann auch angefü werden, dafs das Venenblut bei Gänsezuckermast sehr fettreich (1,5 %) getro wird. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. [2. Hälfte.] 38—39. 2 1905. [18. bis 24/9.* 1904. Breslau.] Breslau.) Proskauer

J. Tissot, *Experimentaluntersuchungen über die Mengenverhältnisse des im Org nismus enthaltenen Chloroforms während der Chloroformanästhesie.* Bei schnel

die zur Hervorbringung der Narkose nötige Menge: 34—35 mg Chlf. auf 100 ccm arteriellen Blutes der sehr langsam, 43—45 mg der mit mittlerer Geschwindigkeit narkotisierten Tiere. Was die tödliche Dosis bei der Chloroformnarkose anlangt, so ist die im Blute gefundene Chloroformmenge — die bei Eintritt des Todes, je nachdem das Tier schnell oder langsam vergiftet wird, sehr wechselnde (55—70 mg auf 100 ccm Blut) Werte hat — allein nicht maßgebend für die Feststellung derselben. Nicht im Blute, sondern im Gehirn ist die tödliche Dosis zu suchen. Gefunden wurden in 5 Verss. folgende Mengen Chlf. (in mg): In 100 g Gehirn nach dem Herzstillstand 48,03, 67,7, 64,8, 57,1, 48,6; in je 100 ccm arteriellem Blut bei Eintritt des Todes 56,05, 105,2, 77,1, 60, 60,3; in venösem bei Eintritt des Todes 51,7, 57,3, 47,5, 46,5, 60,3; im Blut des linken Herzens nach dem Herzstillstand 51,7, 76, 47,7, 53,4, 42,7. — Vf. fand außerdem, daß das Gehirn eine größere Menge Chlf. als die anderen Gewebe fixiert. Auf 100 g Gewebe kamen z. B. bei dem arteriellen Blut (im Moment des Herzstillstandes) 50,7 mg, im Gehirn 48,7 mg, in der Leber 25,8 mg, im Muskel 27,9 mg, in Fettgeweben 20,6 mg. Hinsichtlich der Chloroformmenge während des narkotischen Schlafes ist hervorzuheben, daß die Wrkg. des Chlf. von der Dauer der Einw., der Chloroformmenge im Gehirn und der Schnelligkeit der Blutzirkulation, nicht aber von der Chloroformmenge im arteriellen Blute abhängt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 234—37. [22/1.*].)

RONA.

J. Jacobsen, *Zur internen Wirkung von Formaldehyd.* Die Verbb. des Formaldehyds mit indifferenten organischen Stoffen, z. B. mit Milchzucker, sind frei von Ätzwrkgg. Einem 12 kg schweren Hund wurden täglich mit dem Futter 160 g einer 2 %ig. Verb. von Formaldehyd mit Milchzucker gegeben, im ganzen 1600 g der letzteren, entsprechend 32 g CH_2O. Im Urin ließen sich 27,4 % des eingeführten CH_2O direkt, weitere 3,6 % im Destillat wiederfinden; es geht demnach etwa $^1/_4$ von dem verfütterten CH_2O direkt in den Harn über, $^1/_{10}$ ist mit NH_3 zu Hexamethylentetramin verbunden. Der weitaus größere Teil unterliegt der Oxydation zu Ameisensäure u. CO_2, ein anderer Teil wird, vielleicht an Eiweiß gebunden, in der Blutbahn kreisen.

Tiere, welche Diphtherietoxin, mit Formaldehyd gemischt, erhielten, blieben am Leben. Weitere Verss. nach dieser Richtung sind im Gange. In der Diskussion macht WEINTRAUD, Wiesbaden, darauf aufmerksam, daß CH_2O sich mit Harnsäure zu einer l. Verb. vereinige u. daher die interne Wrkg. von CH_2O von Bedeutung für die Therapie werden könne. — Ähnlich sprechen sich MÜLLER (München) und P. ROSENBERG (Berlin) aus. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. [2. Hälfte.] 32. 23/11. 1905. [18. bis 24/9.* 1904. Breslau.] Berlin.) PROSKAUER.

L. Camus, *Wirkung von Hordeninsulfat auf die Cirkulation.* Im weiteren Verfolg seiner Unterss. über das Hordeninsulfat (S. 566) berichtet Vf. in dieser Mitteilung über die Wrkg. dieses Alkaloids auf die Zirkulation. Kleine Mengen (etwa 0,001 g Substanz pro kg Tier — Hunde oder Kaninchen — intravenös injiziert) rufen infolge Reizung des Vaguscentrums Verlangsamung des Herzschlages, Vergrößerung des Pulses mit nur geringer Steigerung des Blutdruckes hervor, während größere Dosen (0,01—0,1 g pro kg Tier) das Vaguscentrum lähmen, der Puls wird schneller und kleiner und der Blutdruck steigt bedeutend. — Die Dauer der Wrkg. ist vorübergehend und wechselnd je nach der injizierten Dosis. Bei wiederholten Injektionen ziemlich hoher Dosen konnte in einigen Fällen verlängerte Wrkg. auf den Blutdruck beobachtet werden. — Bei innerlicher Einführung von 0,01 und 0,11 g pro kg Tier von Hordeninsulfat wurde der Blutdruck nur unbedeutend

modifiziert; eine 1 g enthaltende Lsg. (pro kg Tier) bewirkt eine Erhöhung d Blutdruckes mit Pulsbeschleunigung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 23[illegible] [22/1.*].) Roth.

Mohr, *Über die Beziehungen zwischen Fett- u. Kohlehydratgehalt des Organis bei der Phosphorvergiftung.* In Ergänzung des früheren Referates (Zeitschr. f. e Path. u. Ther. **1**. 184; C. **1905**. I. 1174) sei hier angeführt, dafs die Tierversu Phosphorvergiftung eine hochgradige Verarmung an Glykogen der Leber sowo als auch an Gesamtglykogen ergaben. Daraus folgt ein Mehrverbrauch an Koh hydrat im speziellen und zusammen mit dem vermehrten Eiweifs- und Fettum ein Mehrverbrauch von Brennmaterial überhaupt. Bei der Phosphorvergiftung i die Fettinfiltration der Leber ein Vorgang von reparatorischem Charakter. (Ver d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. [2. Hälfte.] 34—35. 23/11. 1905. [18. 24/9.* 1904. Breslau.] Berlin.) Progkauer.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Ulpiani u. M. Cingolani, *Über die Gärung von Guanin.* Das Bakterium der Harnsäure (vgl. Vff. Gaz. chim. ital. **33**. II. 93. 98; **34**. II. 377; C. **1903**. 1287; **1905**. I. 687) greift Guanin nicht an, doch wird dieses von einem besonderen Bakterium zers., das Vff. aus Taubenmist isolieren konnten. Trotz der äufseren Ähnlichkeit der beiden Bakterien übt jede eine spezifische Wirkung aus, so dafs der das Guanin vergärende Mikroorganismus Harnsäure nicht angreift u. so auch nicht in Kulturen mit Harnsäure entwickeln kann. Die Zers. des Guanins verläuft nach dem Schema:

$$C_5H_5N_5O + 2H_2O + O_4 = 3CO_2 + CO(NH_2)_2 + CNH(NH_2)_2$$

unter B. von CO_2, *Harnstoff* u. *Guanidin*, ohne dafs bisher allerdings diese Gärungsprodd. quantitativ nachgewiesen werden konnten.

Die Isolierung des Bakteriums des Guanins geschah in der früher (l. c.) angegebenen Weise, indem Taubenmist in W. mehrere Tage stehen gelassen, dann in Gefäfse mit demselben sterilisierten Material und schliefslich in Röhrchen mit einer gesättigten Guaninlsg. und Spuren von Salzen (Na_2HPO_4, NaCl u. K_2SO_4) gebracht wurde. Nach 24 Stdn. trübte sich bereits die Fl., und nach 2—3 Tagen zeigte sie nicht mehr die bekannte Rk. von Guanin beim Eindampfen der Lsg. zur Trockne in der Porzellanschale nach Zusatz von etwas HNO_3 — gelber Rückstand, der sich mit einigen Tropfen KOH rot färbt. Das auf Agar isolierte Bakterium vergor bei 33—35° eine gesättigte Guaninlsg. vollständig in 2—3 Tagen. Der neue Mikroorganismus gehört ebenfalls den Coccusbacillen an, ähnelt dem Bakterium der Harnsäure, ist wie dieses leicht beweglich, färbt sich mit Fuchsin (Ziehlsche Fl.) und Gentianviolett, widersteht aber nicht der Entfärbung nach der Gramschen Methode. Bezüglich der verschiedenen Kulturverss. auf Agar-Agar, Gelatinen, Brühen, Peptonen etc. sei auf das Original verwiesen. Quantitativ liefsen sich die Gärungsprodd. CO_2, Harnstoff u. Guanidin, identifiziert durch sein *Pikrat*, $CH_6N_3C_6H_2O_7N_3$, F. 276°, bisher nicht nachweisen. Wahrscheinlich handelt es sich, wie bei der Gärung der Harnsäure, um 2 Prozesse, einen hydrolytischen, durch den die beiden Seitengruppen des Guaninmoleküls als Guanidin u. Harnstoff u. einen oxydativen, durch den die mittlere Gruppe —CO—C=C— vollständig zu CO_2 verbrannt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 596—600. 3/12.* 1905.) Roth-Breslau.

W. Henneberg, *Giftwirkung der Ameisensäure auf verschiedene Pilze.* Behrin

rüfung der Giftwirkung der Ameisensäure wurden sterilisierte Maischen (Roggen-, ·ersten-, Malz- u. Kartoffelmaischen) mit verschiedenen Mengen Ameisensäure ver·etzt u. unter den günstigsten Bedingungen der Aussaat, Temperatur etc. mit ver·chiedenen Reinkulturen, die in der Brennerei u. Hefefabrik eine Rolle spielen, ge·npft. Am meisten empfindlich gegen Ameisensäure — schon bei 0,04% hörte die Entw. uf — erwiesen sich *Kahmhefe* (Mycoderma a. Hbg.) und *Heubacillus*; dann folgen *Essigbakterien* (0,06% keine Entw.), *Kulturmilchsäurebacillus* (0,15% keine Entw.), *Kugelbakterien* (0,15% keine Entw.), *wilde Milchsäurebacillen* (0,17%) u. *Kulturhefen*),2% keine Entw.). Eine mehr oder weniger starke Abschwächung tritt schon bei eringerer Konzentration ein. So wird die Milchsäurebildung von dem *Brennerei·ilchsäurebacillus* u. *B. Buchneri* (schädliche Art) schon bei 0,04%, die Entw. des *·ediokokkus* und der *Kulturhefe* bei 0,08% gehemmt. Bei den Verhältnissen der ·raxis entsprechenden Verss. ohne Reinkulturen wurden bei 0,04% *Buttersäure·acillen* und *Streptokokken*, bei 0,15% *Fruchtätherhefen* in der Entw. völlig ver·indert; bei 0,04% wird *Oidium lactis* stark gelähmt. Die *Kulturhefe* ist bei 0,17% unächst von allen übrigen fremden Organismen getrennt, d. h. in Reinkultur vor·anden; bei 0,25% war dies bei den meisten Verss. während der ganzen Versuchs·auer der Fall. Eine Probe in Würze gebracht, läfst die Bakterien sofort auf·ommen. — Nach den Verss. ist die Kulturhefe am meisten widerstandsfähig gegen Ameisensäure. Durch Anpassung könnte diese Fähigkeit sicherlich noch mehr entwickelt werden, so dafs Ameisensäure als Antiseptikum in der Brennerei u. Hefe·abrik Anwendung finden dürfte. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **29**. 34—35. 1/2. Techn. wiss. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe.) ROTH-Breslau.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Donatien Labbé, *Die Sterilisierung der Luft durch Ozon.* Ozon besitzt, wie Vf. schon vor längerer Zeit dargelegt hat, nicht nur eine bemerkenswerte Wirkungskraft auf das Oxyhämoglobin des Blutes derart, dafs es die Mengen desselben in raschem Verhältnis vermehrt, sondern es hat auch vermöge seiner oxydierenden Fähigkeiten einen hohen Grad der Wirksamkeit auf die in der Luft enthaltenen Bakterien. Vf. hat darüber erläuternde Verss. angestellt. Als Ozonerzeuger diente der App. von OTTO. Die nötige Menge Ozon zur Erzeugung einer vollständig keimfreien Luft beträgt pro cbm 10 mg. Das Verf. ist einfach u. billig. Nach Ansicht des Vfs. verdient diese Methode der Luftsterilisierung hohe Beachtung und allgemeinen Einführung. (Revue générale de Chimie et appl. **8**. 387—89. [24/12. 1905].) HÖNIGSBERGER.

Fritz Krull, *Das Just-Hatmakersche Verfahren zum Trocknen von Milch.* Vf. gibt eine eingehende Beschreibung des JUST-HATMAKERschen Verf. (vergl. MÜNTZ S. 384) und hebt die grofsen wirtschaftlichen Vorteile der so ermöglichten Verwertung von Vollmilch und Magermilch als Milchpulver hervor. Dieses Milchpulver ist sehr lange haltbar und erleidet in geschlossenen Gefäfsen an einem trockenen Orte aufbewahrt, keinerlei Veränderung. Es ist vollkommen steril. Die aus dem Hatmakerschen Milchpulver hergestellte Milch ist vorzüglich verdaulich und erzeugt keinerlei Beschwerden und Unzuträglichkeiten. Der Verkaufspreis des Milchpulvers ist heute schon nicht höher, als der von guter normaler Milch. Eine für die Volksernährung und die Milchverwertung höchst wichtige Frage, nämlich die der Verwertung der Magermilch, findet durch das HATMAKERsche Verf. der Milchtrocknung ihre vollständige Lsg. (Milch-Ztg. **35**. 25—28. 20/1. Paris.) WOY.

F. Reifs u. Chr. Busche, *Über die Herstellung von Sahne mit einem willkürlichen*

saure Sahne mit 15% Fett. Die Bereitung dieser Sahnesorten mit feststehendem Fettgehalt macht keine Schwierigkeiten, wenn die Zentrifugensahne fetter als mit 30 bezw. 15% abgenommen und durch Zusatz von Voll- oder Magermilch zur Schlag- und Kaffeesahne, von gesäuerter Voll- oder Magermilch bezw. Buttermilch zur sauren Sahne korr. wird. Bezüglich der Frage, ob Voll- oder Magermilch zu diesem Zwecke angezeigter sei, ist die Vollmilch deshalb vorzuziehen, weil sie dem Rahm an Fettgehalt näher steht als Magermilch und somit eine innigere und homogenere Mischung verbürgt. Der nötige Zusatz von Voll- oder Magermilch berechnet sich nach der Formel $x = \frac{F_1 - F_3}{F_3 - F_2}$, worin F_1 den ursprünglichen % Fettgehalt der Zentrifugensahne, F_2 den Fettgehalt der zugesetzten Milch, F_3 den einzustellenden Fettgehalt der Sahne bedeutet. Vff. geben eine Tabelle zur Verdünnung der Sahne. (Milch-Ztg. **35**. 28—29. 20/1. Berlin.) WOY.

Paul Mumme, *Obergärige Biere im allgemeinen und Danziger Jopenbier im besonderen.* Vf. hebt die Vorzüge des obergärigen Bieres hervor, gibt die technischen und analytischen Unterschiede von ober- und untergärigen Bieren und beschreibt dann Darst., Eigenschaften und Verwendung von Danziger Jopenbier, einem hochkonz., obergärigen Bier, von an Portwein erinnerndem Geruch und Geschmack, das oft eine zweijährige Lagerzeit durchmacht; eine Analyse ergab Alkohol 3,52%, wirklicher Extrakt 45,4%, scheinbarer Extrakt 43,20%, berechnete Stammwürze 49,94%, scheinbaren Vergärungsgrad 13,49%, wirklichen Vergärungsgrad 9,81%; es wird als Kräftigungsmittel für schwächliche Personen, als anregendes Genußmittel zu Speisen und als Arzneimittel verwendet. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 13 bis 16. 13/1.) BLOCH.

Pharmazeutische Chemie.

N. Schoorl und **L. M. Van den Berg**, *Der Einfluß des Gasglühlichtes auf einige pharmazeutische Präparate.* Vff. haben untersucht, welche Veränderungen einige pharmazeutische Präparate erleiden, wenn sie in teils weißen, teils braunen, sog. anaktinischen Gläsern sorgfältig eingeschlossen in einer vor Sonnenlicht geschützten Kammer, 10 cm von einem Gasglühlicht entfernt, bei ca. 40° aufbewahrt werden. Die Expositionszeit betrug bis zu 478 Stdn. *Chlf.* blieb unter allen Umständen unverz. *Bromoform* blieb in braunem Glas unverändert, in weißem Glas färbte es sich durch Brom gelb und gab saure Rk. infolge B. von HBr. *Jodoform*, in trocknem Zustande, verhielt sich ebenso u. schied nur im weißen Glas etwas Jod ab, in 5%ig. alkoh. Lsg. aber war die Zers. des Jods in weißem Glas bis zur Dunkelfärbung der Lsg. fortgeschritten, in dem braunen Glas nur etwas weniger weit, in beiden jedenfalls bedeutend weiter, als wenn man die Lsg. ohne Lichteinfluß unter sonst gleichen Bedingungen hielt. Entfernte man die Reagierröhrchen auf 2—3 m von der Lichtquelle, so war auch dann noch die Wrkg. deutlich zu beobachten. Auch *Chloralhydrat* gab nach einiger Zeit, wiewohl schwache HCl-Rk. *Resorcin* u. *Pyrogallol* zeigten nur da eine Farbveränderung, wo die Kristalle die Glaswand berührten, so daß die Vermutung nahe lag und durch einen Kontrollvers. im Dunkeln an Wahrscheinlichkeit gewann, daß es der Einfluß des Lichtes zusammen mit der alkal. Rk. der Glaswand ist, der hier wirkt. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 47—49. 20/1. 1906. [Juli 1905.] Amsterdam. Pharm. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

natus, russicus, Tinctura aloes, arnicae und rathaniae nachgeprüft. Die Methode erwies sich bei allen Präparaten als völlig zuverlässig, mit Ausnahme von Tinct. aloes. Diese Tinktur lieferte bei der Behandlung mit überschüssigem Bleiessig ein rötliches Filtrat, in dem die Violettfärbung nicht immer mit Sicherheit zu erkennen war. (Apoth.-Ztg. **21**. 72. 27/1. Borgholzhausen.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Mitlacher, *Eine neue Verfälschung von Cortex Frangulae.* Vf. berichtet über eine aus Bosnien stammende Verfälschung der Frangularinde, in der wahrscheinlich die Rinde von Rhamnus carniolica A. KERN vorliegt. Die jungen Rinden dieser Rhamnusart zeigen mit denjenigen der echten Rhamnus Frangula eine aufserordentlich grofse Ähnlichkeit. Eine chemische Unters. der Rinde soll folgen. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 4—7. 6/1. Wien. Pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Van der Wielen, *Extractum chinae fluidum.* Nachdem die zur Zerlegung der in der Chinarinde vorhandenen organischen Salze erforderliche Menge HCl in der früher (Pharmaceutisch Weekblad **40**. 638; C. **1903**. II. 736) ermittelt worden ist, gestaltet sich die Darst. des Chinaextraktes wie folgt. 100 g Chinarindenpulver maceriert man 4 Stunden mit 400 ccm W., 10 g Glycerin und $^3/_4$ der berechneten Salzsäuremenge, gibt die M. in einen Perkolator, läfst abtropfen, perkoliert den Rückstand mit weiteren 400 ccm W., dem der Rest der HCl zugesetzt worden ist, und setzt dann die Perkolation so lange mit W. fort, bis im abtropfenden Perkolat durch 10%ig. Sodalsg. keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Das Perkolat wird ununterbrochen mit Hilfe des HAGERschen Dunstsammlers bei höchstens 70° oder aber im Vakuum auf 90 g eingedampft, im Rückstand der Alkaloidgehalt bestimmt und das Extrakt derart mit A., W. und Glycerin gemischt, dafs es 5% Alkaloid, 10% A. und 10% Glycerin enthält. — Ein gutes Chinaextrakt soll eine klare, braunrote Fl. sein, die sich beim Lösen in W. nicht oder nur wenig trübt, welche Trübung nach Zusatz von wenig HCl verschwindet. Die wss. 10%ig. Lsg. soll gegen Kongopapier nicht sauer reagieren. (Apoth.-Ztg. **21**. 46—47. 17/1. Amsterdam.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. H. Van't Hoff u. **W. C. Blasdale**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen. XLV. Das Auftreten von Tinkal und oktaedrischem Borax.* Die für Tachhydrit neu eingeführte graphische Darst. (S. 75) erlaubt auch in die durch das Ansteigen der Verzögerungen noch schwierigeren Verhältnisse der Boratvorkommnisse einen Gesamteinblick. Es handelt sich um die Borate von K, Na, Ca und Mg, sowie ihre Kombinationen. Da sich die Unters. auf die gleichzeitige Mitanwesenheit von NaCl beschränkt, kommt die Ggw. von K-Borat nicht in Betracht; denn es setzt sich sowohl bei 25° als bei 83° mit NaCl in Na-Borat und KCl um. Damit ergibt sich für das Auftreten von Borax u. den anderen Boraten bei 25° ein einfaches Schema, in dem eine rote Linie die Felder von Thenardit (Na_2SO_4), Glaserit und KCl so teilt, dafs sich unter ihr die Lsgg. mit mehr Borsäure (richtiger B_2O_4) als Mg befinden, an die sich dann ein Gebiet der Boraxsättigung anschliefst, während über ihr umgekehrt das Gebiet der kaum l. Mg-Borate und Doppelborate mit mehr Mg als Borsäure liegt. Die Ca-Borate u. Doppelborate haben ein Gebiet arm an Mg, reich an Ca unterhalb dieser Linie und rechts von der in der Tachhydritabhandlung (S. 75) erwähnten roten Linie.

lichen, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Zus. der Lagg. bei 25°:

Sättigung an Borax, Chlornatrium und	In Molekülen auf 1000 Moleküle H_2O			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$
. . . . .	54	—	—	1,01
Chlorkalium	45,4	19,6	—	1,39
Natriumsulfat	49,7	—	12,5	1,07
Chlornatrium und Glaserit	44,8	18,4	4,5	1,46
Natriumsulfat und Glaserit	43,5	9,2	14,6	1,18

Die Umwandlungstemperatur des Borax mit $10H_2O$ (Tinkal) in oktaedrischen Borax mit $5H_2O$ wurde durch Dilatometerverss. bei 60° gefunden, die höchste Temperatur, bei der in natürlichen Ausscheidungen Tinkal auftreten kann, liegt unweit 39°, wie thermometrische Verss. über die Umwandlung des Dekahydrats bei Ggw. von NaCl zeigen, die tiefste Temperatur für die B. des Pentahydrats ist dilatometrisch bei 35,5° bestimmt worden.

Zus. der Lagg. bei 83°:

Sättigung an Pentahydrat, Chlornatrium und	In Molekülen auf 1000 Moleküle H_2O			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$
. . . . .	50,5	—	—	8,9
Chlorkalium	33,1	39,5	—	19,1
Natriumsulfat	52	—	8,8	10,1
Chlorkalium und Glaserit	29,1	40,5	4,6	19,7
Natriumsulfat und Glaserit	30,7	20,9	10,9	13,5

Borax kann unabhängig von der Temperatur von NaCl, KCl, Na-Sulfat und Glauberit begleitet sein. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 1086 bis 1090. [21/12.* 1905.].) LEIMBACH.

E. Tacconi, *Datolith von Buffaure (Fassatal)*. Vf. hat an der Kontaktstelle von Porphyrit u. Melaphyr mit Triaskalk auf dem Westabhang des Monte Jumella ein Vorkommen von Datolith entdeckt, das dem von der Seisser Alp ähnelt. Das Mineral ist begleitet von Calcit und Prehnit. Die Flächen der (farblosen, glänzenden) Kristalle werden aufgezählt. Die Winkel stimmen mit den RAMMELSBERGschen Angaben. Vf. unterscheidet zwei Typen, einen tafelförmigen, der hauptsächlich nach {101} ausgebildet ist, und einen prismatischen. Die D. ist bei 14° 2,993. Die Zus. ist SiO_2 35,98%, CaO 36,35%, H_2O 5,84%, B_2O_3 (aus der Differenz) 21,83%. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 705—8. [17/12. 1905.*] Pavia. Lab. f. Mineralogie. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

W. P. Jorissen, *Der Chlorgehalt von Regenwasser*. Die von KNIPSCHEER (S. 395) ausgesprochene Ansicht, dafs ein Regenwasser mit 10—25 mg Cl_2 im Liter möglicherweise, mit über 25 mg Cl_2 sicher verunreinigt ist, trifft für die Gegenden an der Nordsee, wie dies auch schon von NONHEBEL gezeigt worden ist, nicht zu. Aus 92 Verss., die Vf. angestellt, ergibt sich dort ein Mittelwert von 29,6 mg Cl_2 im Liter, wobei aber die Resultate von 2 Bestst. in denen 880, bezw. 1090 mg NaCl im Liter ermittelt worden, vorläufig noch aufser Rechnung gelassen worden sind. (Chemisch Weekblad **3**. 42—43. 20/1. [Jan.] Helder.) LEIMBACH.

H. Rebenstorff, *Eine Senkwage mit Centigrammspindel* hat Vf. als beque handhabenden Ersatz für das NICHOLSONsche Gewichtsaräometer konstruiert. App. ist mit Ausnahme des abnehmbaren Nickelblechstäbchens ganz aus Glas gestellt und ist mit einem Skalenrohr versehen, an dem die Centigramme de weiligen Belastung abgelesen werden können. (Z. f. physik.-chem. Unterr. 1 bis 14. Januar. Dresden.) LEIMBA

G. Lunge, *Über Büretten mit selbsttätiger Füllung und Entleerung.* Vf. automatisches Titrieren (vgl. STRÖHLEIN & Co., Chem.-Ztg. **29**. 1127; C. **190** 1828) für unmöglich u. warnt vor jenen selbsttätigen Füllvorrichtungen, bei d die Verbindung zwischen Vorratsgefäfs und Bürette starr ist. (Chem.-Ztg 1185. 15/11. 1905.) BLOC

Th. G. Meyer, *Titrierautomat „Titer constant" mit selbsttätiger Füllung, punktseinstellung und Überlaufverhinderung.* (Vgl. STRÖHLEIN & Co., Chem. **29**. 1127; C. **1905**. II. 1828 u. vorsteh. Ref.) Vf. wendet sich gegen LUNGE, besondere gegen dessen Ausführungen über die Zerbrechlichkeit dieses App., führt Belegtitrationen von Eisenerz u. Ferromangan an; der App. läfst sich b ders da gut verwenden, wo täglich ein oder mehrere Liter Fl. verwendet wer (Chem.-Ztg. **29**. 1279. 13/12. 1905.) BLOC

A. Martens, *Dehnungsmesser für Zementproben.* Beschreibung eines App die schnelle und praktische Best. der Längenänderungen an Probekörpern von härtendem Zement. (Vgl. Original.) (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **23**. 203 BLOC

Oreste Carrasco, *Über eine neue Methode zur Elementaranalyse der organi Substanzen.* (Die vorliegende Mitteilung ist bereits in der Sitzung am 30. Juli in einem versiegelten Schreiben niedergelegt, aber erst in der Sitzung vom 19. vember 1905 [vgl. folg. Ref.] geöffnet worden.) Um die Elementaranalyse p tischer auszugestalten, empfiehlt sich, statt von aufsen, das Verbrennungsroh Innern durch den elektrischen Strom zu erhitzen, wobei die sonstigen Wasch Absorptionsapp. unverändert beibehalten werden können. Vf. hat sich überze dafs auch bei energischer Verbrennung und bei Ggw. vieler fremder Gase die vollständig von den üblichen App. absorbiert wird. In das Verbrennungsr dessen eine Ende etwas aufgeblasen ist, bringt man gepulvertes Kupferoxyd 20 g) und führt längs seiner Achse ein ebenfalls unschmelzbares Glasröhrchen das ca. 23 cm lang ist u. 5 mm äufseren Durchmesser hat. Wenige mm von ei seiner Enden entfernt ist dieses Röhrchen, 8 cm lang, eng mit einem Platincyli bekleidet, der an seinem Anfang ein kleines Häkchen trägt. Aufserdem ist Röhrchen seiner ganzen Länge nach mit einem Platindraht von $1^1/_2$—2 mm Du messer umschlängelt, dessen eines Ende unten an ein Häkchen des Röhrchens festigt und dessen anderes Ende an einen zweiten Platin- oder Silbercylinder knüpft ist. Die beiden Platin-, bezw. Silbercylinder sind miteinander durch ei kleinen Gummischlauch verbunden. Das beschriebene Röhrchen dient einmal Eintritt des O in das Verbrennungsrohr, dann zum Ein- u. Austritt des elektris Stromes u. schliefslich als Halt für den Platiniridiumdraht. Der das Verbrennu rohr schliefsende Stopfen trägt 2 Öffnungen, durch deren eine das oben besch bene Röhrchen u. durch deren andere ein im oberen Teil gebogenes Glasröhr geht, das als Entwicklungsrohr dient (vgl. folg. Ref.).

Bei einer Verbrennung verfährt man in der Weise, daſs man zunächst den ganzen App. glüht, dann das Rohr mit dem das oben beschriebene Röhrchen tragenden Pfropfen schlieſst, den elektrischen Strom durchleitet u. mit einem Bunsenbrenner das auf dem Boden des Verbrennungsrohres befindliche CuO erhitzt. Gleichzeitig läſst man einen O-Strom durchstreichen und nimmt während des Abkühlens des App. die erforderlichen Wägungen vor. Um die Spirale genügend zum Glühen zu bringen, ist ein Strom von wenigstens 3 Amp. u. 20 Volt erforderlich. Nach dem Erkalten des App. läſst man in gewöhnlicher Weise 0,12—0,15 g der zu analysierenden Substanz in das Verbrennungsrohr fallen, mischt durch Schütteln mit dem CuO, verschlieſst und verbindet in der üblichen Weise mit den Absorptionsapp. Man läſst den O ziemlich rasch durchstreichen und bringt die Spirale zum Glühen. Die Wände des Verbrennungsrohres werden alsbald glühen und die Substanz verbrennt glatt. Eine Verbrennung nimmt etwa 15 Minuten in Anspruch, die ganze Operation, einschlieſslich der Wägungen, etwa 1 Stde. Die Methode eignet sich auch für ammoniakal., N-enthaltende Substanzen, während bei Ggw. von NO_2-Gruppen zu hohe Werte für C erhalten werden. In diesen Fällen läſst man die Verbrennungsprodd. zweckmäſsig, noch bevor sie in die Absorptionsapp. gelangen, durch ein U-Rohr streichen, das mit Bleidioxyd gefüllt u. auf 150 bis 180° erhitzt wird. Analog verfährt man bei halogen- und schwefelhaltigen

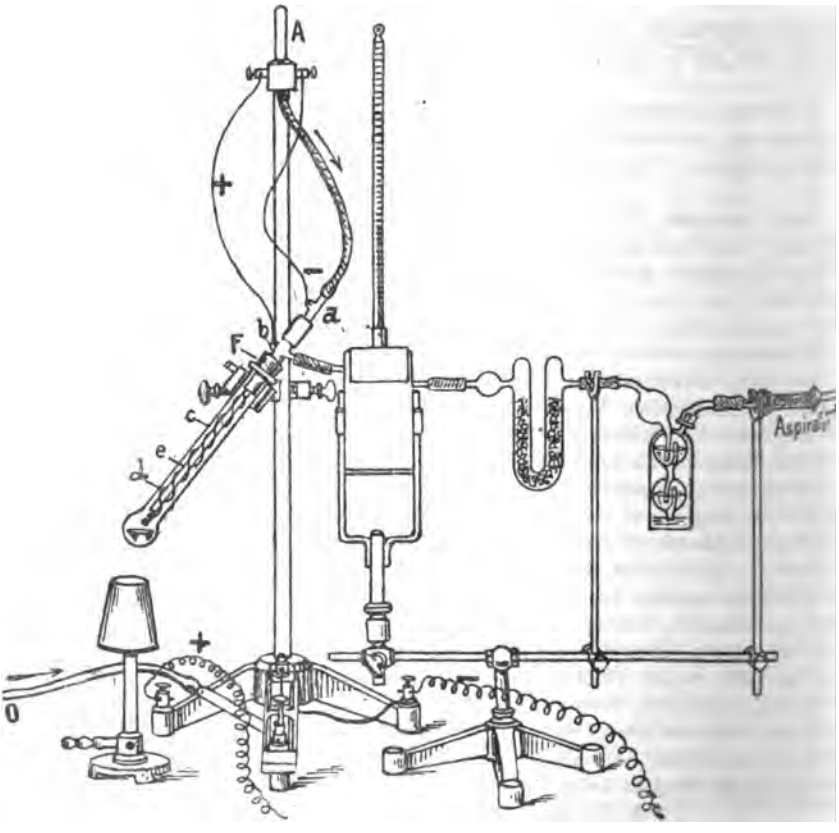


Fig. 22.

auf *Maleïnimid*, $NH_2COCH:CHCONHNHC_6H_5$, Reaktionsprod. von *Anilin* auf *Maleïnimid*, $NH_2COCH:CHCONHC_6H_5$, das *p-Xylylhydrason* des *Brenztraubensäureesters*, *p-Dimethylindol*, *Pikrinsäure*, *p-Dinitrobenzol* und *p-Dichlorbenzol* mit. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 608—12. 3/12. 1905.) ROTH-Breslau.

Oreste Carrasco und **Giuseppe Plancher**, *Neue Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Substanzen durch Glühen mit Elektrizität. II. Mitteilung.* Die im vorst. Ref. beschriebene Methode hat sich im zweijährigen Gebrauch gut bewährt und ist von den Vff. nach verschiedener Seite hin verbessert worden. Der Verbrennungsapp. (Fig. 22) — Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. — erfordert einen elektrischen Strom von $3^1/_2$—4 Amp. und etwa 20 Volt. Das innere Rohr (Fig. 23) besteht aus 2 Metallteilen; bei dem oberen derselben *a* ist ein Silberdraht *d*, 23 cm lang mit einem Durchmesser von etwa 1,5 mm, angelötet, der am Ende das Platinhäkchen *g* trägt. Es dient als Reophor u. zum Zuleiten des O; mittels eines starken Gummischlauches ist es mit dem unteren Metallteil *b* verbunden. Dieser trägt seitlich das Entwicklungsrohr *h* für die Verbrennungsprodd. In seinem Innern ist ein Porzellanrohr *c* angebracht, das die beiden Metallteile *a* u. *b* isoliert. Zwischen den Häkchen *f* u. *g* ist eine Platiniridiumspirale um das Rohr gewickelt, welche von dem Porzellanrohr durch Brückchen *i* abgehalten wird. Das Stativ steht auf 3 Füßen; auf 2 derselben befinden sich die Stromklemmen, auf dem dritten ein Rheostat. In dem hohlen Stativarm befindet sich noch ein gläsernes oder kupfernes Zuleitungsrohr für den O. Die Methode lieferte gute Resultate bei vorsichtiger Regulierung des Glühens des Drahtes, des O-Stromes u. des Erhitzens. Bei schwer verbrennbaren Substanzen wendet man statt CuO Bleichromat an und schiebt bei Ggw. von N, Hal. oder S ein PbO_2-Rohr ein. Dieses kann etwa zu 15 Verbrennungen dienen; der Draht kann zahlreiche Verbrennungen aushalten, ohne zu brechen. Schließlich geben Vff. noch eine besondere Form eines Kugelröhrchens zum Abwiegen von flüchtigen Fll. an, die, wie z. B. Bzl., auch nach dem neuen Verf. verbrannt werden können. Das Verbrennungsrohr ist dann zweckmäßig am unteren Ende etwas ausgezogen und die Fl. wird aus dem Wägeröhrchen direkt in dasselbe eingeführt. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 613—18. 3/12.* 1905. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

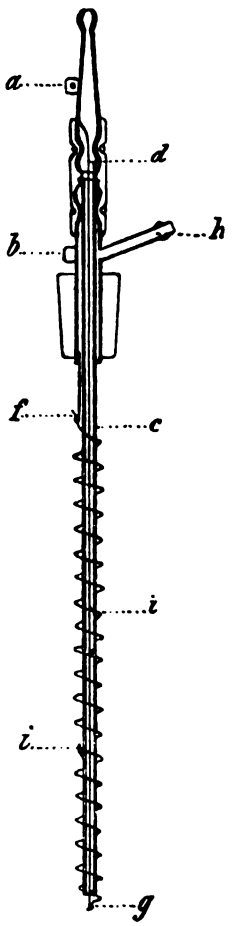


Fig. 23.

H. Pellet, *Die Kupferlösungen.* Man kennt ungefähr 50 verschiedene Vorschriften zur Bereitung von Kupferlsgg. Die bekanntesten und meist gebrauchten unter ihnen sind in Deutschland die FEHLINGsche Lsg., in Frankreich die nach VIOLLETTE bereitete. Die Anwendung der verschiedenen Lsgg. zur Zuckerbest. geschieht in mannigfacher Weise. Neuerdings ist von LAVALLE (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 426; C. **1905**. II. 274) eine neue Modifikation des Anwendungsmodus der FEHLINGschen Lsg. vorgeschlagen worden, darauf beruhend, daſs durch Zugabe eines Überschusses an Alkali die Abscheidung des Cu_2O zu verhindern gesucht und die Beendigung der Operation nur durch Verschwinden der blauen Farbe der FEHLINGschen Lsg. erkannt wird. Nach Ansicht des Vfs. ist das Prinzip dieser Arbeitsweise nicht neu. Er selbst hat in Gemeinschaft mit SENCIER schon 1883 über eine ähnliche von CLAUDE BERNARD herrührende Vorschrift berichtet. Über den Wert dieser Modifikation spricht sich Vf. ungünstig aus; sie bedeutet nach seiner Meinung keinen Vorteil, besonders, wenn es sich um die Unters. gefärbter Zuckerlsgg. handelt. Bei der Lsg. von VIOLLETTE hat man keinen der ausgesprochenen Übelstände zu befürchten.

Die Haltbarkeit der fertigen Kupferlsgg. ist in der Regel sehr begrenzt. Diese Tatsache ist zwar allgemein bekannt, indessen wird ihr bei der Zuckerbest. doch nicht immer die nötige Beachtung geschenkt. Vf. empfiehlt daher wiederholt, besonders nachdrücklich, die Bereitung der Kupferlsg. in zwei getrennten Partien, ein Modus, der in Deutschland wohl allgemein verbreitet ist, in Frankreich dagegen noch weniger Anhänger hat. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 525 bis 537. Nov. 1905.) HÖNIGSBERGER.

Louis Meunier, *Über die Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder.* Zur Best. der freien Schwefelsäure im Leder empfiehlt PAESSLER das Verf. von BALLAND und MALJEAN, bei dem zunächst eine Probe des betreffenden Leders direkt eingeäschert wird, wobei die natürlich in dem Leder vorhandenen, bezw. in dasselbe eingeführten Sulfate ermittelt werden. Sodann wird eine zweite Probe nach Zusatz einer Na_2CO_3-Lsg. eingeäschert und so die in dem ersten Vers. bestimmten Sulfate samt der aus der Oxydation des S der Haut stammenden H_2SO_4 u. der in dem Leder vorhandenen freien H_2SO_4 aufgefunden. Man hat dann nur die aus der Oxydation des ein für allemal bestimmten S herrührende H_2SO_4 abzuziehen, um unter Berücksichtigung der durch die direkte Einäscherung gefundenen Zahlen den Gehalt an freier H_2SO_4 zu bestimmen. Nach Vf. wird beim Einäschern des Leders bei Ggw. von Na_2CO_3 ein Teil des S trotz der Ggw. von Alkali ausgetrieben, und zwar in wechselnden Mengen, je nach der Art des Erhitzens und des angewandten Alkalis. Wahrscheinlich bilden sich flüchtige S-haltige organische Verbb., die zum Teil entweichen, bevor sie oxydiert und durch Alkali gebunden werden. Hierauf sind wohl auch die von BALLAND, PAESSLER, sowie ARPIN beobachteten Differenzen bei Best. von SO_3, das aus dem S der Haut stammt, zurückzuführen. Vollständiger als mit Na_2CO_3 geht die Oxydation bei Anwendung eines Gemisches 10%ig. KOH- und KNO_3-Lsgg. vor sich. So erhielt Vf. bei einem Leder nach der BALLAND-MALJEANschen Methode 141 mg, nach der von ihm modifizierten 204 mg, so daſs die nach der ersteren Methode erhaltenen Zahlen durchweg zu niedrig sind. — In einer Nachschrift weist Vf. darauf hin, daſs die zum qualitativen Nachweis von freier H_2SO_4 im Leder angegebene Methode von CH. und T. W. LAMB (Collegium **1904**. 25), bestehend in der Trockendest. des Leders, wobei die flüchtigen Prodd. in alkal. W. aufgefangen, die organischen Bestandteile dieser Lsg. mit $KMnO_4$ oxydiert und im Filtrat die Sulfate mit $BaCl_2$ gefällt werden, ist nach Vf. durchaus nicht zuverlässig ist. Denn Leder, das ohne die geringste Spur H_2SO_4 gegerbt war, ergab Sulfatrk. Bei der Trockendest. des Leders entstehen darnach organische S-

Verbb., die durch Permanganat zu H_2SO_4 oxydiert werden. (Collegium **1906**. 15 bis 17. 13/1. 1906. [1/12. 1905.].) ROTH-Breslau.

P. Jannasch u. Fr. Zimmermann, *Über die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds zur quantitativen Trennung der Halogene.* H_2O_2 in essigsaurer Lsg. hat sich als geeignetes Trennungsmittel für J von Br und Cl unter Benutzung des in dem „Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse" von P. JANNASCH, II. Aufl. 1904. S. 394, beschriebenen App. erwiesen. Man gibt zu der Lsg. des Halogengemenges in 120 bis 150 ccm W. 15 ccm Eg. und wenigstens 3 ccm 30%ig. H_2O_2 und destilliert das J in 20—25 Min. im Dampfstrom ab. Zu seiner Bindung enthält die Hauptvorlage 10 g Hydrazinsulfat, 10 ccm höchst konz. NH_3 und 80—100 ccm W., jede der PÉLIGOT-Vorlagen 0,5 g Hydrazinsulfat, 2 ccm NH_3 und 25 ccm Wasser. Nach beendigter Dest. wird der vereinigte Inhalt der Vorlagen mit 30—40 ccm konz. HNO_3 angesäuert, mit $AgNO_3$ kalt gefällt und das AgJ bis zu der für die Filtration hinreichenden Klärung erwärmt. — Nach diesem Verf. geht Jod allein quantitativ über. — Vers. zur Trennung von Cl und Br in H_2SO_4-Lsg. haben bisher noch keine günstigen Resultate ergeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 196 bis 197. 27/1. [5/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

C. Arnold und **G. Werner**, *Bestimmung des Gesamtjodgehaltes in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten.* Vff. führen die Bestst. nach dem Verf. von PEINGSHEIM wie folgt aus. In einem Eisenblechtiegel mischt man 9—10 g Na_2O_2 mit 0,5 g des zu untersuchenden Präparates, verschließt den Tiegel, stellt ihn in eine bis zur halben Höhe des Tiegels mit dest. W. gefüllte, größere Porzellanschale und bringt den Inhalt des Tiegels zur Entzündung. Nach beendigter Rk. löst man den Inhalt des Tiegels in W., spült Deckel und Tiegel mit w. W. gut nach, filtriert die vereinigten Fll., säuert das Filtrat mit verd. H_2SO_4, in der etwa 2 g Natriumsulfit gel. sind, an, setzt ziemlich viel HNO_3 und $AgNO_3$-Lsg. hinzu und bestimmt das ausfallende AgJ auf gewichtsanalytischem Wege. Auf diese Weise wurden stets weit höhere und unter sich besser übereinstimmende Resultate erhalten, als nach den anderen Methoden. (Pharm. Zeitung **51**. 84—85. 27/1. Hannover. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

J. Th. Bornwater, *Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung von Salpetersäure in Nitraten.* Zur Best. der HNO_3 in Nitraten durch Überführen in NH_3 bedient sich Vf. des von KJELDAHL zur NH_3-Best. verwendeten Apparats. In einem 800 ccm-Erlenmeyerkolben bringt man ca. 0,5 g Nitrat, 200 ccm Br, 5 ccm A. und 50 ccm Kalilauge (D. 1,3), ca. 2,5 g feingeschnittenen Al-Draht und verbindet ihn durch ein erst hochsteigendes, an einer Stelle zu einer Kugel erweitertes, dann abwärts gebogenes Glasrohr mit einem senkrecht stehenden Wasserkühler, von dem es zu einer mit titrierter H_2SO_4 gefüllten Vorlage führt. Nun erwärmt man den Kolben langsam, bis die Gasentw. im Gange ist, und erhitzt erst dann zum Kochen, wenn nach ca. 1 Stunde diese Entw. abnimmt. (Chemisch Weekblad **3**. 30—31. 15/1. 1906. [Dezbr. 1905.] Leiden. Anorg.-chem. Lab.) LEIMBACH.

Zoltan de Vamossy, *Über die Verwendung von Platin und Kupfer als Aktivierungsmittel im Marshschen Apparat.* Während A. GAUTIER vor der Verwendung von Kupfer als Aktivierungsmittel im MARSHschen App. warnt (Ann. Chim. Phys. [5] **8**.), weil $^1/_4$—$^1/_3$ des in den App. eingeführten As vom Cu zurückgehalten würde, erklären MAI und HURT (Z. f. anal. Ch. **43**. 557; C. **1904**. II. 1757) das Kupfer für das beste Aktivierungsmittel. Vf. hat die Verss. von MAI und HURT wiederholt und gefunden, daß, wenn eine 1 mm weite Röhre in der Länge von 40 cm

gefäfs keine Kupferarsenverb. oder eine andere unl. Arsenverb. bildet. Indessen gibt Vf. dem Pt als Aktivierungsmittel den Vorzug vor dem Cu, weil letzteres weit langsamer als das Pt wirkt. Da das As selbst stark aktivierend wirkt, so mufs man mit der Einführung der Arsenlsg. um so vorsichtiger sein, je weniger die S. erschöpft ist, denn ein starkes Wiedereinsetzen der Gasentw. kann, vor allem im Anfang, zu einem beträchtlichen As-Verlust führen. Die von GAUTIER bei seinen Verss. beobachteten As-Verluste dürften sich nur durch den letztgenannten Umstand erklären lassen. — Ausgeführt wurden die As-Bestst. nach dem Verf. von BERTRAND und ZOLTAN DE VAMOSSY, welches demnächst in den Ann. Chim. Phys. beschrieben werden wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 24—28. 20/1. Inst. Pasteur: Lab. von BERTRAND.) DÜSTERBEHN.

G. Hübener, *Über Natriumthiosulfat.* Um die Reinheit des Natriumthiosulfats festzustellen, wurde bisher eine bestimmte Menge des Salzes mit Jod titriert und aus der verbrauchten Jodmenge direkt auf vorhandenes unterschwefligsaures Salz geschlossen, ohne Rücksicht darauf, dafs eine Verunreinigung von Natriumsulfit auch auf die Jodlsg. einwirkt und den Prozentgehalt an reinem Thiosulfat zu hoch erscheinen läfst. Nach den Formeln:

$$Na_2S_2O_3 + 5H_2O + J = {}^1/_2(Na_2S_4O_6) + NaJ + 5H_2O$$
$$Na_2S_2O_3 + 5H_2O + H_2SO_4 = SO_2 + S + Na_2SO_4 + H_2O + 5H_2O$$
$$SO_2 + 2J + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$$

verbrauchen 248 g Na-Thiosulfat 127 g Jod, während das aus der gleichen Menge Na-Thiosulfat durch Zusatz von S. in Freiheit gesetzte SO_2 genau die doppelte Jodmenge zur Umsetzung erfordert. Zur Best. des Gehaltes an Na-Thiosulfat hat man danach nur nötig, einmal das unzers. Salz direkt mit Jodlsg. zu titrieren, das andere Mal das aus dem Salz in einem durch CO_2 luftfrei gemachten Raum entwickelte SO_2 durch überschüssige Jodlsg. zu leiten und den Rest der Jodlsg. mit einer auf diese eingestellte Na-Thiosulfatlsg., deren Gehalt an Sulfit hier keine Rolle spielt, zurückzutitrieren. Ist diese Zahl der bei der direkten Titration des unzersetzten Salzes erhaltenen nicht gleich, so gibt die Differenz dieser Zahlen die dem Natriumsulfit entsprechende Menge Jod an. Vf. fand in einer Probe Thiosulfat, die bei direkter Titration anscheinend 90% reines Salz enthielt, 92,87% Thiosulfat, 3,11% Sulfit und 2,66% Sulfat.

Zur Trennung von Natriumsulfat, -sulfit, -thiosulfat- und sulfid läfst sich folgende Methode anwenden: Eine abgemessene Menge der Lauge digeriert man mit kohlensaurem Kadmium; dieses setzt sich mit dem vorhandenen Natriumsulfid um unter B. von unl. Schwefelkadmium und l. Na_2CO_3. Man filtriert in einen Mefskolben ab, oxydiert den ausgewaschenen Nd. mit Bromsalzsäure und bestimmt die gebildete H_2SO_4 durch $BaCl_2$. Den das Filtrat und das Waschw. enthaltenden Mefskolben füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um und nimmt mit der Pipette drei bestimmte Voll. heraus. Das erstere titriert man direkt mit Jod, das zweite zersetzt man im CO_2-Strome durch H_2SO_4 und titriert das Destillat, das dritte Vol. wird mit überschüssiger Jodlsg. oxydiert und mit $BaCl_2$ gefällt, von dem Nd. die dem Natriumsulfit entsprechende Menge $BaSO_4$ abgezogen und aus dem Rest das Sulfat berechnet. (Chem.-Ztg. **30**. 58—60. 24/1.) WOY.

Thomas B. Stillman, *Die chemische Analyse von Glühlichtstrümpfen (Incandescent Mantles).* Vf. gibt einen ausführlichen Gang zur Unters. von Glühstrümpfen. (Chem.-Ztg. **30**. 60. 24/1. Hoboken. STEVENS Inst. of Techn.) WOY.

lytischen Hg-Fällung von CLASSEN, EXNER, die Unterss. von R. O. SMITH, scheidung aus Schwefelnatriumlsg. nach VORTMANN und die Messungen Abscheidungsgeschwindigkeiten durch SMITH. Nebenbei verweist er dara CL. WINKLER die Extraktion des HgS aus Erzen durch Schwefelnatriur vorgeschlagen hat. Die Abscheidung des Hg aus solchen Lsgg. gelingt s das Hg haftet an der Elektrode, aber eine Best. dauert doch 1,5 Stde. I Zeit vermag aber ein geübter Laborant 10 Hg-Beststs. nach ESCHKA mit G keit durchzuführen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 26—27. 13/1.) MEU

Ernst Rüst, *Bestimmung des Formaldehyds in Formaldehydpastillen (Hexamethylen)*. Nachstehendes Verf. gestattet die Einwage gröfserer Substanz und Verwendung von n. Lauge und Phenolphtaleïn als Indikator. Zu 1,5 fein pulverisiertem Trioxymethylen gibt man in einem 250 ccm Erlenmeyer etwa 70 ccm n. Lauge zu und fügt im Verlaufe einer Stunde ca. 9—10 g 30%iges säurefreies H_2O_2 („Perhydrol MERCK") zu, erst in kleinen Portion längeren Zwischenräumen, damit keine zu starke Erwärmung und heftiges Sc auftritt, später in etwas gröfserer Menge und schneller. Nach zweistündigem setzt man den Erlenmeyer (immer mit aufgesetztem Trichter) auf ein Drah erwärmt erst vorsichtig und schliefslich bis zum Sieden, gibt 1—2 Tropfen Phenolphtaleïnlsg. zu, versetzt mit n. H_2SO_4 in geringem Überschufs und mit n. Lauge zurück. 1 ccm n. Lauge entspricht 0,03 g CH_2O. Auf einen oder S.-Gehalt der Pastillen ist besonders zu prüfen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 1 26/1. [28/12. 1905]. St. Gallen. Chem. Lab. des Kantons.)

D. Stavorinus, *Zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzol*. Die hydrazinmethode von LIEBERMANN ist nur für qualitative Zwecke, die GOL sche Methode (Z. f. angew. Ch. **12**. 75; C. **99**. I. 544) nur bei gröfseren CS_2, die Methode von PETERSEN (Z. f. anal. Ch. **42**. 406; C. **1903**. II. 63 für die Best. in Bzl. brauchbar. Man mischt 25 ccm Bzl. u. 70 ccm A. (vo in einem Becherglas, setzt 10 ccm Alkalilauge (8%) zu, läfst $^1/_2$ Stde. stehe dann 5 ccm konz., säurefreies H_2O_2 (Perhydrol MERCK) zu, dampft den A. a Wasserbade ab, verdünnt mit 200 ccm W., säuert mit HCl an und fällt die dete H_2SO_4 als $BaSO_4$; es entspricht 1 g $BaSO_4$ = 0,16303 g CS_2. — T wird von der alkal. Peroxydlsg. nicht angegriffen. — Titrimetrisch läfst s Methode so ausführen, dafs man 25 ccm Bzl. und 70 ccm A. mischt, mit $^1/_1$-n. Alkali versetzt, nach $^1/_2$ Stde. 5 ccm Perhydrol zusetzt, den A. abda nach dem Verdünnen mit 100 ccm W. mit $^1/_5$-n. S. zurücktitriert (Indikator orange). Jedes verbrauchte ccm $^1/_1$-n. Alkali = 19 mg CS_2. (J. f. Gasbel. **49**. 1906. [November 1905.] Amsterdam. Gasanstalt Haarlemmerweg.) BL

A. C. Cumming und **Orme Masson**, *Volumetrische Bestimmung der C* Die Best. von Carbonaten und Cyanaten wird bisher meist so ausgeführt, da die Carbonate durch Ba-Nitrat fällt, im Filtrat dann die Cyanate durch Ag ausscheidet u. im Nd. Ag als AgCl zur Wägung bringt. Der Einwand von M (Z. f. anal. Ch. **11**. 19), durch Ba-Nitrat werde auch Cyanat teilweise mit weshalb man Ca-Nitrat als Fällungsmittel nehmen soll, ist insofern unbeg als Cyanate kein unl. Ba-Salz geben. Dagegen findet eine Zers. im Sin Gleichung: $KCNO + Ba(OH)_2 + H_2O = BaCO_3 + KOH + NH_3$ statt, einer nachträglichen Trübung des erst klaren Filtrats führt. Kochen beschl diese Zers., weshalb die Fällung durchaus in der Kälte auszuführen ist.

ein Dicarbonat vorliegt, ist die Fällung durch Ba-Nitrat ohne NH_3-Zusatz unvollständig. Um aber weiter die Silberfällung ausführen zu können, muſs das Filtrat ganz neutral sein, was immerhin einige Schwierigkeit macht.

Eine neue volumetrische Best. gründen Vff. auf die Rk.:

$$KCNO + 2HCl + H_2O = KCl + NH_4Cl + CO_2.$$

Man titriert erst die Carbonate in der Kälte, Methylorange oder Kongorot als Indikator, setzt sodann einen Überschuſs S. hinzu, kocht auf u. titriert den Säureüberschuſs zurück. Gleichzeitig bietet sich, sobald die ursprüngliche Substanz ammoniakfrei ist, eine zweite Bestimmungsweise des Cyanats, indem man nunmehr dieselbe Lsg. noch mit einem Überschuſs Lauge kocht, hierdurch das bei der vorigen Rk. gebildete NH_4Cl zers. und den Alkaliverbrauch auf KCNO berechnet. Man arbeitet am besten in ziemlicher Verdünnung. Durch das nur kurze Kochen ist eine störende B. von NH_3 aus etwa vorhandenem Cyanid nicht zu befürchten. (Chem. News **93**. 5—6. 5/1. und 17—18. 12/1. Melbourne. Univ. Aus Proc. of the Soc. of Chem. Ind. of Victoria **1903**. Juli-August.) Woy.

E. Reiss, *Klinische Eiweifsbestimmungen mit dem Refraktometer.* In Ergänzung des Referates (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**.; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 18) C. **1904**. I. 481 gibt Vf. eine Tabelle zur Umrechnung der Skalenteile des Eintauchrefraktometers bei 17,5° in Eiweifs-% an; die Tabelle enthält die berechneten Werte für Blutserum und Ex- und Transsudate. Der Vortrag enthielt sonst das früher (l. c.) Berichtete. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II [2. Hälfte.] 35—37. 23/11. 1905. [18. bis 24/9.* 1904. Breslau.] Heidelberg.) Prost.

Adolf Jolles, *Über eine titrimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Pentosen.* Zwecks Best. der Pentosen, z. B. in Stoffwechselprodd., führt man sie durch Dest. der sie liefernden Substanz mit HCl (für 0,2—1 g Pentose 200 ccm HCl, D. 1,06) in Furfurol über, leitet bis zur Beendigung der Furfurolbildung (erkennbar mit Bialschem Reagens) Wasserdampf ein, fügt 100 ccm HCl im Laufe der Dest. zu, nimmt vom Destillat einen aliquoten Teil, neutralisiert, versetzt mit einer gemessenen Menge Disulfit (B. der Furfuroldisulfitverb.),

$$C_4H_3O\cdot CHO + KHSO_3 = C_4H_3O\cdot CH(OH)\cdot SO_3K,$$

titriert nach 2-stündigem Stehen den Überschuſs des Disulfits mit Jodlsg. zurück u. berechnet vom aliquoten Teil auf das gesamte Destillat; es entspricht 1 Mol. Disulfit 1 Mol. Pentose, bezw. 2 At. Jod; je 1 ccm $^1/_1$-n. Disulfit entspricht 75,05 mg Pentose. — Vf. gibt Belegbestst. von Arabinose und Xylose an, ferner von *Furfurol*, zu dessen Best. die Methode auch anwendbar ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 96—97. 27/1. 1906. [28/12. 1905.] Wien. Chem.-mikroskop. Lab. von M. und Ad. Jolles.) Bloch.

N. Schoorl und **P. C. J. Van Kalmthout**, *Über einige Farbenreaktionen der wichtigsten Zuckerarten.* Die Nachprüfung der von Pinoff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3308; C. **1905**. II. 1555) mitgeteilten Beobachtungen hat im allgemeinen recht ungünstige Resultate ergeben; besonders bezüglich des Nachweises einiger Zucker in Gemischen war das Ergebnis negativ. Und doch hätten gerade hier die Pinoffschen Rkk. eine Lücke ausfüllen können, da für die Charakterisierung reiner Zucker die Darst. der Osazone (für die mikrochemische Unters. empfehlen Vff. die Verf. von de Graaff, Pharm. Weekblad **1905**. 346; C. **1905**. I. 1573) u. p-Nitrophenylhydrazone ausreichende Hilfsmittel an die Hand gibt. — Auf die spektroskopische Prüfung der gefärbten Fll. haben Vff. wenig Gewicht gelegt, da ihre

ihre Unters. auf 4 Zucker: *Dextrose, Lävulose, Rohrzucker* und *Milchzu* schränkt.

Im einzelnen stellten Vff. etwa folgendes fest: I. Reaktion mit α-N Bei Anwendung von 0,05 g Zucker, 10 ccm A.-H_2SO_4-Gemisch (750 : 200) u. 5 % ig. alkoh. α-Naphtollsg. geben Lävulose und Rohrzucker schon nach Dextrose und Milchzucker nach 15 (nicht erst nach 30 Min.) Rotviolettfärbu dünnt man das Gemisch mit 10 ccm A., so tritt die Färbung bei Lävul Rohrzucker nach 5 (statt 13, resp. 15) Min., bei Dextrose und Milchzuck $^1/_2$ Stde. (statt überhaupt nicht) hervor. — II. β-Naphtol. Die von speziell für die Erkennung von Lävulose neben Rohrzucker empfohlene nicht zuverlässig; allerdings gibt Lävulose nach 20 Min. eine etwas dunklere lichgelbe) Färbung als Rohrzucker (gelb), aber nach 30 Min. tritt auch bei und Milchzucker eine gelbe, bezw. hellgelbe Nuance auf. — III. Resorci von PINOFF vorgeschlagene Ausführungsform halten Vff. für eine wenig gl Modifikation der SELIWANOWschen Probe; der Zusatz von A. ist belanglos, läfst sich eine Verbesserung durch Herabsetzen des Säuregrades der Lsg. er — IV. K-Dichromat + Salmiak. Die Angabe von PINOFF, dafs mit Reagens nur die Ketosen (Lävulose) einen gelben Nd. geben, trifft nicht zu bei Rohrzucker bildet sich innerhalb $^1/_2$ Std. eine — allerdings geringe — F — V. NH_4-Molybdat. Die PINOFFsche Abänderung der COTTONschen Pr **98**. I. 130; vgl. DE KONINGH, C. **99**. II. 230) ist ebenfalls nicht zuverlässig verzögert nur den Eintritt der Blaufärbung: Lävulose färbt sich zwar berei 3 Min. blau, aber Dextrose zeigt schon nach 10 Min. ebenfalls eine deutlich Färbung; bei Rohrzucker ist die Fl. nach 10 Min. grün u. nach 20 Min. bl Milchzucker auch nach 20 Min. erst schwach grün gefärbt. — Vff. ziehen au Beobachtungen den Schlufs, dafs man für die sichere Erkennung der Lävu Gemischen nach wie vor auf die Isolierung dieses Zuckers als Ca-Fruktosa wiesen ist, wobei man von seiner leichten Löslichkeit in absol. A., bezw. A Gebrauch machen kann. — Auch die von BERG (Bull. Soc. Chim. Paris 1216; C. **1905**. I. 122) angegebene Rk. zur *Unterscheidung der Aldosen von a Zuckern* ist nicht in dem Mafse brauchbar, wie ihr Entdecker behauptet. D beruht darauf, dafs Aldosen — im Gegensatz zu Ketosen und nicht reduzie Polyosen — beim Erwärmen mit *Bromwasser* in Oxysäuren verwandelt werd man alsbald durch ihre intensive Gelbfärbung mit $FeCl_3$ erkennen kann. Der weis von Aldosen in Zuckergemischen oder als Verunreinigung von Ketosen sc bei diesem Verf. daran, dafs auch die anderen Kohlehydrate sich wegen Reichtums an Hydroxylgruppen mit $FeCl_3$ — allerdings sehr viel schwäch gelb färben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 280—85. 27/1. 1906. [30/12. 1905.] A dam. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) STELZN

Adolf Jolles, *Über die Bedeutung der quantitativen Bestimmung der Ox im Blute.* (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. [2. Hälfte.] 32—33. 1905. [18—24/9.* 1904. Breslau.] Wien. — C. **1905**. I. 546. 547. 1659.) PR

Samuel Bondi, *Über die Einwirkung von freiem Jod auf Acetessigsäur deren Nachweis im Harn.* Die Rkk. zum Nachweis der Acetessigsäure, di dem Verhalten der S. zu Jod, speziell auf ihrem Jodabsorptionsvermögen be werden bezüglich ihrer Brauchbarkeit vielfach bestritten. Beim Versetzen der CRESOLE dargestellten Acetessigsäure in wss. Lsg. mit Jodjodkalium wurde geringe Menge eines schwarzen Öles erhalten, das — mit Ausnahme des stech

Geruches — keine Identifizierung mit *Jodaceton* zuliefs; gleich ungünstig verliefen Verss. mit acetessigsaurem Barium. Wurde während der Jodierung ein Überschuß von $BaCO_3$ zur Bindung der dabei auftretenden HJ angewandt, so gelang es, *Jodacetessigsäure* zu erhalten; sie gibt mit Fe_2Cl_6 starke Rotfärbung u. zers. sich beim Stehen langsam, schneller beim Erwärmen unter Abscheidung von $BaCO_3$ und größer Mengen von Jodaceton.

Zum *Nachweis der Acetessigsäure im Harn* werden 5 ccm desselben mit etwa 1 ccm LUGOLscher Lsg. versetzt u. aufgekocht. Der entstehende beißende Geruch verrät schon Spuren von Acetessigsäure. Man kann auch so verfahren, daß man zu 5 ccm Harn die Jodlsg. tropfenweise zufließen läßt, bis die Fl. auch in der Wärme orangerot bleibt. Dann wird aufgekocht, wobei bei Ggw. von Acetessigsäure der stechende Geruch nach Jodaceton auftritt. Bei geringem Gehalt des Harns an Acetessigsäure, den man schon an dem geringen Jodbindungsvermögen des Harns merkt, empfiehlt es sich, die gekochte Fl. auf ein Uhrschälchen auszugießen. — Die Rk. ist schärfer, als die mit Fe_2Cl_6; sie gelingt nur bei neutraler oder schwach saurer Rk. des Harns. Alkal. Harn ist daher mit Essigsäure schwach anzusäuern. Die Rk. ist für Acetessigsäure im Harn charakteristisch, Aceton und β-Oxybuttersäure vermögen kein Jodaceton zu bilden. (Wien. klin. Wchschr. 19, 37—39. 11/1. 1906. [7/12.* 1905.] Wien. Ges. f. inn. Med. u. Kinderheilk.) PROSKAUER.

A. W. K. de Jong, *Analyse der Alkaloide der Koka von Java.* Die Beobachtung, die W. GARSED (Pharmaceutical Journal **71**. 784; C. **1904**. I. 761) über die Einw. von Br mit Cinnamylsäure gemacht hat, ist nicht ganz richtig. Es werden nicht $2^1/_2$ Atome Br aufgenommen, sondern wechselnde Mengen, je nach dem Lösungsmittel. In CCl_4-Lsg. 108,4 und 109,8%, für 2 Br berechnet 107,5%, in HCl-Lsg. 110—109,4%, in wss. Lsg. aber 141%.

Im folgenden ist ein Gang der Analyse der Rohkoka angegeben: das Wasser wird durch Differenzwägung bestimmt, nachdem man ca. 1 g der Substanz durch einen Luftstrom getrocknet hat. Die *Verunreinigungen* erhält man, wenn man mit 30 ccm 0,3-n. Barytlsg. 2—3 Stunden bis zum Verschwinden der Alkaloide erhitzt, die k. Lsg. von dem Rückstand abgießt, dekantiert, dann zu dem aus Verunreinigungen, $BaCO_3$ u. δ-Isatropat und einer kleinen Menge unzers. Alkaloide bestehenden Rückstand verd. HCl setzt, filtriert und w. nachwäscht. Die jetzt in der salzsauren Lsg. befindliche *δ-Isatropinsäure* wird mit Ä. ausgeschüttelt und nach Verjagen des Ä. durch Luftstrom gewogen. Die *nicht zersetzten Alkaloide* werden aus der salzsauren Lsg. durch Ammoniak frei gemacht und dann auch mit Äther extrahiert. Die in der oben erhaltenen Barytlsg. aufgenommene *Benzoesäure*, *Iso- und Allozimtsäure und ε-Isatropinsäure* gewinnt man dadurch, daß man die mit 12 ccm n. H_2SO_4 angesäuerte Lsg. 3mal mit 50 ccm Ä., den Ä. aber wieder mit Barytwasser ausschüttelt und die so erhaltene Barytlsg. mit CO_2 neutralisiert und filtriert. Das Gesamtgewicht der beim Verdampfen der Lsg. zurückbleibenden wasserfreien Bariumsalze der 3 Säuren ist festzustellen und dann 2—3 ccm konz. HCl zuzusetzen. Nach einigen Stunden filtriert man in einem getrockneten und gewogenen Filter und wäscht mit w. W. gut nach, in dem besonders die ε-Isatropinsäure swl. ist. Die Zimtsäuren im Filtrat bestimmt man mit Brom in CCl_4- oder HCl-Lsg., nachdem man sie als Barytsalze ausgefällt und wieder mit konz. HCl versetzt hat, die Benzoesäure findet man durch Rechnung.

Zur *Best. der Basen und der γ-Isatropinsäure* gibt man zu der mit Ä. extrahierten schwefelsauren Lsg. 20 ccm 0,3-n. Barytlsg., läßt CO_2 hindurchgehen, erwärmt, filtriert und engt ein, setzt HCl zu und kann nach dem Erkalten die γ-Isatropinsäure filtrieren, waschen, trocknen und wägen. In dem Verdampfungsrückstand des Filtrats sind die Chlorhydrate des *Ecgonins*, *Pseudotropins* u. Bariums

durch Rechnung findet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 1—6. [Juli 1905.] Buite

LEIMB

Albert Fernau, *Über Gerbstoffbestimmungsmethoden.* Vf. bespricht die tigsten Gerbstoffbestimmungsmethoden. Bei einem grünen *Haysantee* wurd den verschiedenen Methoden 11,1—18,9% Tannin und bei einem *Peccote* bis 15,1% Tannin erhalten. Gute Übereinstimmung zeigt die Methode von CENUS (mit gewachsener Tonerde) mit dem Hautpulververf. Die Kupfer methode und das Kaliumpermanganatverf. nach NEUBAUER-LÖWENTHAL SCHRÖDER gibt keine vergleichbaren Zahlen. Bei *Tannin* liefsen sich m Kupferacetatmethode keinerlei konstante Zahlen erhalten, da das *Kupfertanna* Waschen erheblich in Lsg. geht. Darnach mufs der Teegerbstoff verschied der Gallusgerbsäure sein und kann auch keine solche enthalten. Bei der l von rohem oder gebranntem *Javakaffee* liefsen sich, im Gegensatz zur Tee keine konstanten Zahlen erhalten; die Resultate schwankten nach den verschi Gerbstoffbestimmungsmethoden zwischen 5,1—10,3% für rohen und 2,2—9,2 gebrannten Javakaffee. Man wird nach Vf. für jede einzelne Droge, je na Art des Gerbstoffes, eine spezielle Methode anwenden, bezw. erst schaffen m Die Hautpulvermethode, wie sie in der Wiener Versuchsstation für Lederin unter Anwendung von chromiertem Hautpulver üblich ist, sowie die M von WISLICENUS liefern, wofern sie verwendbar sind, die konstantesten und lässigsten Zahlen, weil die Menge des Gerbstoffes aus der Absorption ge analytisch ermittelt wird. Bei Teeanalysen ist die Methode WISLICENUS' du zu empfehlen. (Pharm. Post **39**. 37—39. 21/1.) ROTH-Bre

Utz, *Beiträge zur Untersuchung von Copaivabalsam.* (Vgl. S. 507). Vf. b Refraktion einer gröfseren Anzahl von Balsamsorten bei 15° bestimmt und fo Werte erhalten: Bei 4 Sorten Arzneibuchware: 1,5156—1,5213, bei 7 Sorten caibobalsam: 1,5118—1,5224, bei 2 Sorten spritl. Balsamen: 1,5240 und 1,524 2 Sorten Parabalsam: 1,5088 und 1,5159, bei 2 Sorten Angosturabalsam: 1,5 1,5218, bei 5 Sorten Bahiabalsam: 1,5102—1,5258, bei einem technischen B 1,5250, bei 4 Sorten Gurjunbalsam: 1,5135—1,5144. Nur die Werte für G balsam zeigten nahezu Übereinstimmung, während diejenigen für die ü Handelssorten zum Teil ziemlich beträchtliche Differenzen aufwiesen. Hier zu berücksichtigen, dafs authentisch reine Proben nicht zur Verfügung st Eine Verfälschung von Copaivabalsam mit Gurjunbalsam ist durch die Refr nicht zu erkennen, wohl aber ein Zusatz von fetten Ölen oder Terpentin Ferner ermittelte Vf. das Drehungsvermögen der verschiedenen Balsame in 2 CCl_4-Lsg., wobei für $[\alpha]_D^{20}$ folgende Werte erhalten wurden: Bei 6 Proben caibobalsam: —17,25 — +4,0°, bei 2 Sorten Parabalsam: —15,95 und +31,3 2 Sorten Angosturabalsam: —18,0 und +42,28°, bei 3 Sorten Bahiabalsam: —33 +17,28°, bei 3 Sorten Gurjunbalsam: —48,0 — —61,0°. Auch hier ist es der junbalsam, der nur nach einer Richtung, nach links, dreht. Die Best. der Polari gewährt also für die Beurteilung einer Probe zunächst keine Anhaltspunk Von den qualitativen Rkk. dürfte nach Ansicht des Vf. die ROSENTHALE Vanillinsalzsäurerk. (Z. f. anal. Ch. **44**. 292; C. **1905**. I. 1740) bei dem Nachweis Zusatzes von Gurjunbalsam oft gute Dienste leisten. (Apoth.-Ztg. **21**. 72—73. Würzburg. Chem. Abt. d. hygien.-chem. Unters.-Stat.) DÜSTERBE

Julius Tóth, *Beiträge zur Bestimmung der Gesamtmenge der organischen S im Tabak.* In Fortsetzung seiner Arbeit (Z. f. angew. Ch. **17**. 1818; C. **19**

43) hat Vf. vor allem versucht, die Gesamtmenge der im Tabak enthaltenen organischen SS. zu bestimmen. Nach seinen Erfahrungen läfst das KISSLINGsche Extraktionsverf. nur bei 20-stündiger Extraktion noch bis 2 % S. im Tabak zurück. Zur vollständigen Erschöpfung sind bis 60 Stunden nötig. Vf. verfährt deshalb so, dafs er 2 gut getrockneter u. gepulverter Substanz mit 2,5 ccm verd. H_2SO_4 (2 : H_2SO_4 + 80 g H_2O) gehörig durchfeuchtet und soviel Gips zufügt, dafs die ganze M. das Aussehen eines trocknen Pulvers gewinnt; diese führt man in einen Cylinder über, gibt 100 ccm wasserfreien Ä. hinzu u. läfst gut verschlossen 48 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen. Sodann pipettiert man 50 ccm Ä. ab, läfst ihn in einer Porzellanschale freiwillig verdunsten, nimmt mit W. auf u. titriert mit $^1/_2$-n. Lauge, Alkannatinktur als Indikator. Vf. fand, als Oxalsäure berechnet, in 32 Tabakproben 3,60—8,77 % Gesamtsäure. Im allgemeinen stimmen die Resultate mit den diesbezüglichen Erfahrungen anderer überein; d. h. die gut brennenden Tabake weisen gewöhnlich einen höheren Gehalt an organischen SS. auf, als die schlecht brennenden. (Chem.-Ztg. **30**. 57—58. 24/1. Budapest. Kgl. ungar. Landesanstalt u. Centralversuchsstation.) WOY.

Technische Chemie.

Hüppner, *Ventilatoren im Schwefelsäurekammerverfahren.* Vf. ergänzt u. berichtigt einige Ausführungen von H. RABE (Z. f. angew. Ch. **18**. 1735; C. 1905. II. 1839), über die Beziehung der Temperatur der geförderten Gase zum Kraftverbrauch und über die Druckmessung bei grofser Gasgeschwindigkeit. (Z. f. angew. Ch. **18**. 2001—3. 22/12. [24/11.] 1905. Muldenhütten.) BLOCH.

Karl Schreiber, *Bericht über Versuche an einer Versuchsanlage der Jewell Export Filter Compagnie.* Das JEWELL-Filter gehört zu den Systemen für die Trinkwasserfiltration, die auf Zusatz von Chemikalien und auf Schnellfiltration durch Sand beruhen und die Waschung des Filtermaterials nach seiner Benutzung unter Verwendung von Rückspülung im Filterraum selbst vornehmen. Vf. hat in einer für die Zwecke der Prüfung des JEWELL-Filters erbauten gröfseren Versuchsanlage das Verf. auf seinen Wert untersucht. Es wurden zu dem Rohwasser (W. aus dem Müggelsee bei Berlin) in verschiedenen Versuchsreihen 20—43 g Tonerdesulfat pro cbm zugesetzt, bei Sedimentationszeiten von 1—3 Stdn., sowie bei verschiedenen Filtrationsgeschwindigkeiten. Das W., welches an und für sich an Bakterien arm war, wurde an Keimen angereichert, und namentlich dienten hierzu spezifische Keime, die man im Filtrat unschwer nachweisen kann, auch Prodigiosusbacillen, zur Ermittlung des Effektes.

Vf. stellte fest, dafs bei der Schnellfiltration die Sedimentierung nicht zu entbehren ist, dafs die Hauptarbeit aber die Filter übernehmen. Weiter fand bei den Vers. Berücksichtigung die Einw. des Prozesses auf das Plankton, wobei sich herausstellte, dafs der Planktongehalt des W. bei einem Schnellfilter genau kontrolliert werden mufs, um den Filtrationsbetrieb regulieren zu können. — Vf. wendet sich den chemischen u. physikalischen Vorgängen bei der Schnellfiltration zu u. betont dabei, dafs hinsichtlich der Entfernung der durch Ton hervorgerufenen Trübung u. der durch Huminsubstanzen bewirkten gelben Färbung des W. die Schnellfiltration unter Zusatz von Aluminiumsulfat die bisher übliche alte Filtration übertrifft; zugleich wird durch erstere ein grofser Teil des Eisens ausgeschieden.

Vf. resumiert dahin, dafs das JEWELL-Filter, vorausgesetzt, dafs die Betriebsbedingungen den bestehenden Verhältnissen richtig angepafst sind, hinsichtlich der Leistungsfähigkeit in bakteriologischer Beziehung der langsamen Filtration gleich-

ist außerdem wegen der Raumersparnis seiner Anlage für manche Orte, wo horizontale Fläche für die Feinfilter nicht zu beschaffen ist, angezeigt. Auch die Reinigung von Talsperrenwässern kann dieser Gesichtspunkt von ausschl gebender Bedeutung sein. (Mittlgg. Kgl. Prüfungsanst. für Wasserversorg. u. wässerbes. **1906**. Heft 6. 88—159. Berlin.) PROSKAUE

Spitta und **Weldert**, *Indikatoren für die Beurteilung biologisch gerein Abwässer*. Die Beurteilung biologisch gereinigter Abwässer nach ihrer Fähig beim Aufbewahren in geschlossener Flasche in stinkende Fäulnis überzuge leidet an Mängeln. Vff. suchten die bei diesem Verf. innezuhaltende Dauer a kürzen und die Prüfung mittels Geruchsinnes durch eine bequemere und siche zu ersetzen. Dies wurde durch Verwendung verschiedener reduzierbarer Farbs zu erreichen gesucht. Die Verss. führten nun zu den Ergebnissen, daſs bei s Proben von gereinigtem Abwasser, welche nachfaulten, Entfärbung von I naphtolblau, bezw. Methylenblau auftrat. Die Entfärbung fand stets — meis bedeutend — früher statt, als die B. von H_2S. Von den nicht nachfaulen Proben blieb ein groſser Teil auch bei längerer Beobachtung (bis zu 10 Tagen) färbt. Ein Teil der nicht nachfaulenden Proben verlor zwar auch die Farbe, dessen trat diese Entfärbung meist erst relativ spät ein. — Wird der Abfluſs e biologischen Körpers (für städtische Abwässer) mit 0,3 ccm einer 0,05%ig. L naphtolblau- oder Methylenblaulösung auf je 50 ccm Abwasser bei 37° unter I abschluſs aufbewahrt, u. hat diese Probe noch nach länger als 3—4, bezw. 6 S ihre Farbe behalten, so kann man im allgemeinen annehmen, daſs ein Nachfa des W. unter B. von H_2S auch bei tagelanger Aufbewahrung nicht eintreten w Bei niedrigerer Temperatur oder Zimmerwärme wird man die Beobachtungsgre erhöhen müssen auf etwa 20 Stunden.

Der Indonaphtolfarbstoff erschien zwar vielfach empfindlicher als das Methy blau, jedoch geben Vff. aus mannigfachen Gründen dem letzteren Farbstoff Vorzug. Suspendierte Stoffe im gereinigten Abwasser können die Reduktion Farbstoffes beschleunigen. — Das Methylenblau ist nicht nur ein Reagens auf handene organische Substanz überhaupt, sondern auf noch nicht abgebaute or nische Substanz. Über die Menge der letzteren will man sich aber in praxis un richten. Vff. erkennen an, daſs sie die gezogenen Schlüsse nicht als stets gül Gesetze angesehen wissen wollen, sie betonen vielmehr, daſs es ihnen darauf kam, zu zeigen, man könne die Reduktionsmethode quantitativ so ausgestal daſs sie in der Mehrzahl der Fälle eine relativ rasche und bequeme Progn stellung in bezug auf die Zersetzungsvorgänge eines biologisch gereinigten wassers gestattet. — Das Verf. soll noch weiter ausgestaltet werden. (Mittlgg. K Prüfungsanstalt für Wasservers. u. Abwasserbes. **1906**. Heft 6. 160—82. Berl PROSKAUER.

F. Winteler, *Über Salpetersäure aus Luftstickstoff*. (Vgl. Chem.-Ztg. **29**. 12 Vf. verweist auf das Buch von J. BRODE: „Über die Oxydation des Stickstoffs der Hochspannungsflamme", u. ergänzt die dort angegebene Literatur durch ein historische Angaben. Nach CAVENDISH und PRIESTLEY teilte vor allem L. OD (Journ. de physique, de chimie etc. **1798**. 464) auf Grund von Beobachtungen PAUL in Genf mit, daſs heiſser, reiner O mit atmosphärischer Luft HNO_3 bil da geglühter Braunstein wieder O aus der Luft aufnimmt, so könnte man mit ei begrenzten Menge Braunstein eine unbegrenzte Menge Salpetersäure aus der L erhalten. Auch nach den heutigen Theorien erscheint ein heiſskalter Raum Erzeugung von NO notwendig. Elektrische Entladungen von nicht genügen

Stromstärke zur Hervorbringung der notwendigen Temperaturerhöhung erzeugen k der Luft nur Ozon, wie schon ACHARD (Observ. sur la physique sur l'histoire natur. et les arts **1784**. 430) gefunden hatte. (Chem.-Ztg. **29**. 1278—79. 13/12. 190 BLOCH.

Francis J. G. Beltzer, *Die Fabrikation der Alkalidichromate.* (Fortsetzung v Revue générale de Chimie pure et appl. **8**. 32; C. **1905**. I. 1621.) Vf. behandelt i Ergänzung eines früheren Artikels eingehend Einrichtung, Arbeitsweise und Kalk lation einer modernen Fabrik zur Herst. von Alkalidichromaten. (Revue génér de Chimie pure et appl. **8**. 389—94. Dezember 1905.) HÖNIGSBERGER.

H. Rühle, *Über Obst und Obstverwertung.* Vf. gibt zunächst statistische A gaben über die deutsche Obstein- und -ausfuhr und bespricht dann Chemie u Analyse des frischen Obstes, sowie die verschiedenen Arten der Obstverwertung. – Kern-, Stein-, Beeren- und Schalenobst (Aufzählung der einzelnen Sorten vgl. Or ginal) sind wegen ihres Zuckergehalts Nahrungsmittel, wegen ihres Gehalts a Fruchtsäuren Genufsmittel. In einer Tabelle wird von verschiedenen Obstarten a gegeben: N-Substanz, freie S. (als Äpfelsäure berechnet), direkt reduzierende Zucker (Invertzucker), nicht direkt reduzierender Zucker (Saccharose), sonstige S freie Substanz, Rohfaser und Kerne, Pentosane, Asche, in % der natürlichen Su stanz. Die quantitativen Verhältnisse dieser Gröfsen schwanken bei jeder Sor innerhalb weiter Grenzen.

Die *Aufbereitung des Obstes für die Analyse* geschieht durch Zerreiben od Zerquetschen, dann durch Auspressen oder durch Abtöten der Zellen mit A. u Auslaugen mit W. — Den Säuregehalt bestimmt man durch Titration u. berechn je nach der Obstart konventionell auf Äpfelsäure, Zitronensäure u. Weinsäure. – Den Zucker bestimmt man durch Polarisation der Lsg. vor u. nach der Inversio sowie gewichtsanalytisch oder titrimetrisch durch Ermittlung des Reduktionsv mögens seiner wss. Lsg., z. B. gegen FEHLINGsche Lsg. — Aus der D. folgt d Extraktgehalt, aus letzterem durch Abzug des Zuckers der Gehalt an Nichtzucke stoffen. Letztere teilt man in wasserl. u. wasserunl. oder in N-freie (Pektinstoff Pentosane, Stärke, Zellulose, Gerbstoffe) und in N-haltige Körper (Eiweifsstoffe u Substanzen, die den N als Amin- oder als Ammoniak-N enthalten). Bezüglich d einzelnen Methoden sei auf das Original verwiesen.

Von *Zuckerarten* finden sich besonders d-Glucose u. d-Fruktose in wechselnd Verhältnis oder als Invertzucker, Saccharose, d-Sorbinose, bezw. d-Sorbit (in Vog beeren) und Inosit. Die Entstehung des Zuckers ist noch nicht aufgeklärt. Üb Reifungserscheinungen vgl. Original. — Von SS. kommen nach Äpfel-, Citron und Weinsäure in Frage: Benzoesäure (in Preifselbeeren), Bernsteinsäure (in u reifen Kirschen), Salicylsäure (in Erd- u. Weinbeeren), Borsäure, Blausäure. — D Stickstoffsubstanzen sind trotz ihrer relativ geringen Menge von grofser Bedeutu für die Gärfähigkeit der Obstmoste. — Als Grundsubstanz der *Pektinstoffe* gilt d in den Zellwänden der unreifen Früchte abgelagerte Pektose, die durch Koch mit W., Einw. von verd. SS., Fermenten (Pektose) in Pektin, Metapektin, Pekti säure, Metapektinsäure etc. übergeführt wird. — Bezüglich des Gehalts an Miner stoffen ist der hohe Kalium- und Eisen- (auch Mangan-)gehalt sämtlicher Fruc aschen, sowie ihre stark alkal. Rk. hervorzuheben. In Tabellen wird der Geh verschiedener Reinaschen von Obstfrüchten, Fruchtsaft- und Schalenobstaschen a K_2O, Na_2O, CaO, MgO, Fe_2O_3, Mn_3O_4, SO_3, P_2O_5, SiO_2 und Cl angegeben.

Die Verarbeitungsarten zur Haltbarmachung des Obstes lassen sich im wes lichen auf 3 Verff. zurückführen: Saftkonzentration durch Wasserentzug, Erwärm bei Luftabschlufs und Verwendung von Pilzgiften. Weiteres über Obstverwert

A. Zimmermann, *Untersuchungen über die Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glasiovii.* Vf. berichtet über in Deutsch-Ostafrika (Usambara) ausgeführte Versa., durch welche der Einfluſs ermittelt werden sollte, den die Zeitintervalle der Anzapfungen auf den Ertrag an *Kautschuk aus Manihot Glasiovii* ausüben. Betreffs dieser Versa. sei hier nur erwähnt, daſs aus einem 6-jährigen Baume in einer Anzapfungsperiode von 30 Tagen etwas über $^1/_4$ kg trockner Kautschuk gewonnen wurde, ein Ertrag, der als recht günstig bezeichnet wird, und die Kultur von Manihot Glasiovii selbst für das Gebirge von Ostusambara rentabel erscheinen läſst. Weiter wird über *Versuche mit verschiedenen Koagulationsmitteln* berichtet. Durch letztere Versa. sollte festgestellt werden, durch welche Stoffe der aus den Wunden austretende Milchsaft am Stamme selbst am zweckmäſsigsten zur Koagulation gebracht werden kann. Die für Usambara weniger wichtige Frage, wie der aufgefangene Milchsaft weiter behandelt werden kann, wurde noch nicht untersucht.

Von den untersuchten Chemikalien haben sich als unbrauchbar erwiesen 5%ige Lsgg. von Alaun, Ammoniak, Ferrocyankalium u. Kaliumdichromat, u. 1—5%ige Lsgg. von Sublimat. Nur unvollständige Fällung bewirken: Formalin (2%), NaCl (2 u. 5%) u. Pyridin (2 u. 4%). Durch Tannin (2 u. 5%) u. Rindenextrakt von Accacia decurrens wurden breiartige u. darum gleichfalls unbefriedigende Fällungen bewirkt. Gute Fällungen wurden erhalten mit: HCl, H_2SO_4, Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Lysol und Carbolsäure. Unter Berücksichtigung der Preisverhältnisse erscheint rohe Carbolsäure (3%ige Lsg.) als das vorteilhafteste Koagulationsmittel. Durch Carbolsäure gefällter Kautschuk scheint noch die vorteilhafte Eigenschaft zu besitzen, daſs er viel weniger leicht die mit dem Auftreten widerlicher Gerüche verbundene Fäulnis erleidet, wie der durch Citronensäure gefällte Kautschuk. (In Deutsch-Ostafrika wird bisher der Saft wilder Apfelsinen und Citronen als Koagulationsmittel benutzt.) (Der Pflanzer **1905**. 305—12. 11/11. 1905. Amani, Biolog.-landwirtschaftl. Inst.) ALEXANDER.

A. Zimmermann, *Die Kultur und Kautschukgewinnung von Ficus-Arten.* Zusammenfassende Besprechung aller bisherigen Veröffentlichungen. Von den Ficus-Arten kommt speziell Ficus elastica für den plantagenmäſsigen Anbau in Betracht. (Der Pflanzer **1905**. 321—51. 2/12. 1905. Amani, Biolog.-landwirtschaftl. Inst.) ALEXANDER.

Rud. Ditmar, *Über den Einfluſs des Schwefelgehaltes auf die Reiſsfestigkeit bei der Heiſsvulkanisation des Parakautschuks.* Vf. beschreibt Versa. zur Ermittlung des Einflusses, den der Schwefelgehalt auf die *Zerreiſsfestigkeit vulkanisierten Parakautschuks* ausübt. Proben von je 10 g gewaschenen, technischen Parakautschuks (Harzgehalt 6,27%, Aschengehalt 0,27%) wurden mit feinster Schwefelmilch in Mengen zwischen 5 u. 40% homogen vermischt und in cylindrischen Formen aus Glas 50 Minuten lang bei 145° im Dampf (ca. 4—5 Atmosph.) vulkanisiert. Die Proben wurden dann von den Formen befreit, getrocknet und nach 3 Stdn. in einem Dynamometer von LÉON DELALOE in Paris zerrissen. Der Durchmesser der cylindrischen Proben betrug 17,5 mm. Sie wurden so eingespannt, daſs die Höhe des Cylinders 2 cm betrug. Die aus den ermittelten Zahlen gezeichnete Riſskurve (Schwefelgehalt auf der Abszisse, Belastung bis zum Riſs auf der Ordinate) steigt schnell bis zu einem Maximum (bei ca. 20% S) und fällt dann langsam bei weiter ansteigendem S-Gehalt. Die maximale Belastung bis zum Riſs betrug 14,5 kg, die maximale Dehnung 9,7 cm. Aus den Resultaten ergibt sich, daſs die Menge des

A. Romagnoli, *Über die Einwirkung wasserglashaltiger Waschmittel auf das Gewebe.* Wasserglas ist nicht bloſs ein Füllmittel, sondern besitzt auch ein gewisses Reinigungsvermögen durch chemische und mechanische Einw. Bei dem Waschprozeſs wird das Wasserglas durch das W. in freies NaOH und unl. SiO_2 zerlegt, bezw. bei Ggw. von Ca- und Mg-Carbonaten in Na_2CO_3 u. Ca-, bezw. Mg-Silikate. Zarte Leinengewebe leiden stark beim Gebrauch wasserglashaltiger Seifen, die Fasern werden brüchig und die Leinwand bekommt ein aufgerauhtes, flanellartiges Aussehen. Deshalb dürfen Textilseifen kein Wasserglas enthalten, und ist überhaupt ein Wasserglaszusatz (10—20% fl. Wasserglas) nur bei derartigen Waschmitteln zu empfehlen, die für ordinäre, sehr schmutzige Baumwollwäsche bestimmt sind. Mehr Wasserglaszusatz ist kaum ratsam, da die mit solchen Seifen gewaschenen Stoffe rauh und brüchig werden; eine derartige Seife kann höchstens als Reinigungsmittel für Personen dienen, die bei ihrem Berufe von Schweiſs und Ruſs bedeckt werden. (Industria saponiera; Seifensiederzeitung **33**. 67. 31/1.)
ROTH-Breslau.

Leo Neustadtl, *Über die Transparenz des Paraffins.* Beim Paraffin wird die durchscheinende Sorte höher bewertet, als die milchige. Verss. vom Vf. zeigen, daſs nur solche Paraffinsorten vollkommen transparent sind, bei denen die FF. der einzelnen Paraffine in möglichst engen Grenzen liegen. In den vorliegenden Fällen, wo härtere Paraffinsorten vom F. 52—55° untersucht wurden, war es speziell die Anwesenheit von Weichparaffinen, welche die Transparenz verhinderte. (Chem.-Ztg. **30**. 61—62. 24/1.) WOY.

G. Lunge, *Das Verdrängungsverfahren von J. M. und W. Thomson zur Herstellung von Nitrozellulosen.* Das in den Sprengstofffabriken der englischen Regierung angewandte Verdrängungsverf. beruht darauf, daſs, wenn man W. sorgfältig auf die Oberfläche der Nitriermischung laufen läſst, während die S. unten langsam ablaufen kann, das W. die S. aus den Zwischenräumen der Nitrozellulose vollständig verdrängt, ohne daſs die Temperatur wesentlich steigt, oder die S. sich erheblich verd.; ferner erreicht man dadurch Fortfall des Rauchens während der Nitrierung u. damit Verringerung der Gesundheitsschädlichkeit des Betriebes, Vereinfachung der Apparatur, Verminderung des Verlustes an Nitriersäure und Ersparnis an Waschwasser. (Ztschr. f. d. ges. Schieſs- u. Sprengstoffwesen **1**. 2—4. 1/1. Zürich.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 4f. Nr. 166943 vom 11/2. 1904. [12/1. 1906].

Georg Buhlmann, Groſs-Lichterfelde, *Verfahren zur Herstellung von Glühstrümpfen.* Nach diesem Verf. werden an Stelle der feinen einfachen u. drellierten Fäden solche verwendet, die wesentlich stärker sind als die bisher üblichen, und die durch starken Druck flach gepreſst sind, so daſs der Faden eine flache, bandartige, feinwandige Gestalt bekommt. Dieses Plattdrücken des Fadens kann mit

demselben, sowohl vor dem Imprägnieren als nach demselben geschehen. Es können auch an Stelle eines solchen einfachen, dicken Fadens zwei oder mehr feinere parallellaufend oder mit schwacher Drehung der Strickmaschine zugeführt werden. Strümpfe aus solchen Fäden gestrickt, sind außerordentlich beständig in bezug auf Licht und Form, besitzen große Elastizität und bedeutende Lichtausbeute.

Kl. 5d. Nr. 167219 vom 24/1. 1903. [16/1. 1906].

Anton Wagner, Sehnde, Prov. Hann., *Verfahren zur Beseitigung der Endlaugen der Kalifabrikation durch Verwendung zum Bergeversatz.* Um die sonst nur schwierig zu beseitigenden *Endlaugen* (Chlormagnesiumlaugen der *Chlorkaliumfabrikation*) zum *Bergeversatz* geeignet zu machen, werden sie mit solchen Mengen Calciumoxyd versetzt, bis eine scheinbar trockene, nur ganz gering hygroskopische M. entsteht. Die bei der zwischen Chlormagnesium und Ätzkalk verlaufenden Rk. (Hydratisierung des Kalkes unter Bindung von W., B. von Chlorcalcium u. Magnesia) freiwerdende Wärme bewirkt eine teilweise Verdampfung des noch vorhandenen, freien W., wodurch sich das Festwerden der Lauge erklärt.

Kl. 6b. Nr. 166628 vom 19/5. 1904. [8/1. 1906].

Heinrich Albert Hübner, Klinzy (Rußland), *Verfahren zum schnellen Dämpfen von ganzen Getreidekörnern, z. B. Maiskörnern, welche eine Vorbehandlung nicht erfahren haben, für Zwecke der Spiritus- und Preßhefefabrikation.* Bisher wurden die mit k. W. in den Dämpfer gebrachten Körnerfrüchte durch Einleiten von Dampf bei geöffnetem oberen Lufthahn zum Kochen gebracht, worauf erst später durch Schließen des Lufthahnes und weiteres Zuleiten von Dampf der Druck auf 3 Atmosphären und darüber gebracht wurde. Zur Abkürzung der Dämpfdauer u. zur besseren Aufschließung des Körnerinhalts werden nun die Körner rasch in die mit kochendem W. beschickten Dämpfer geschüttet, worauf diese sofort dicht geschlossen werden, während durch das untere Dampfrohr ein möglichst kräftiger Dampfstrom eingeführt wird, um den Druck möglichst sofort auf 2—3 Atmosphären zu bringen, der dann behufs Vollendung des Dämpfprozesses in üblicher Weise auf 4 Atmosphären gesteigert werden kann. Um den Dämpfprozeß durch kräftiges Durchmischen der M. noch weiter abzukürzen, kann zeitweilig auch durch das obere Dampfrohr Dampf unter vollem Druck zugeführt und nachdem die M. infolgedessen zur Ruhe gekommen ist, nach Schließen des oberen Dampfrohres der im oberen Teil des Dämpfers angesammelte Dampf ausgelassen werden, wodurch infolge des ununterbrochen von unten erfolgenden Einströmens von Dampf eine lebhafte Bewegung des Dämpferinhalts eintritt.

Kl. 6b. Nr. 166831 vom 23/9. 1903. [8/1. 1906].

A. Baudry, Kiew, *Kombinationsverfahren zur ununterbrochenen Rektifikation nicht über 40 Volumenprozente Alkohol enthaltender Flüssigkeiten, z. B. von vergorener Maische.* Dieses Verf. zur ununterbrochener Rektifikation, z. B. zur *unmittelbaren Gewinnung von Feinsprit aus Kartoffelmaische* unterscheidet sich von den bekannten u. a. dadurch, daß die in die Rektifikationskolonne eintretenden alkoholischen Dämpfe vorher möglichst vollständig von flüchtigen Unreinigkeiten, Vorlauf, Nachlauf, Gasen und Gerüchen befreit werden, und daß auch der von den untersten Böden der Rektifikationskolonne abgezogene Rücklauf, bevor er in diese Kolonne zurückkommt, einer vorherigen Reinigung unterworfen wird, wodurch er von den flüchtigen Unreinigkeiten u. Gerüchen, die er möglicherweise doch noch enthalten könnte, befreit wird. Danach wird das neue Verf. in der Weise ausgeführt, daß

die Maische zwecks möglichst vollkommener Reinigung vom Vor- und Nachlauf beim Niedersinken in einer ersten Kolonne (I.) einer Anzahl von Aufkochungen unterworfen wird, dann in einer zweiten darunter befindlichen Kolonne (II.) wieder um aufgekocht wird und die aus dieser Kolonne austretenden, bereits reinen alkoh. Dämpfe in einer Ratifikationskolonne (III.) verstärkt werden, während der Rücklauf der von gewissen untersten Böden dieser Kolonne (III.) abgezogen wird, und die die möglicherweise in diese Kolonne (III.) doch übergetretene, geringe Menge Nachlauf mit sich nimmt, in einer Kolonne (IV.) aufgekocht wird und die in den dabei entstehenden Dämpfen enthaltenen Unreinigkeiten zugleich mit den Unreinigkeiten, die in den Dämpfen der ersten Kolonne (I.) enthalten sind, in einer Separationskolonne (V.) niedergeschlagen werden, deren Rücklauf ganz oder teilweise in die Kolonne (IV.) abfliefst.

Kl. 8k. Nr. 167168 vom 10/3. 1905. [17/1. 1906].

C. J. G. Mönnig & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer zur Imprägnierung geeigneten, gegen Wasser und Chemikalien beständigen Masse.* Die gegen W. und die meisten chemischen Einflüsse, z. B. SS., Säuredämpfe, Alkalien, Ä., Bzn., Fette, Petroleum etc. bei gewöhnlicher Temperatur widerstandsfähige M., welche in geschmolzenem Zustande ferner die Eigenschaft besitzt, poröse, bezw. durchlässige Stoffe und Gegenstände jeder Art vollständig zu durchdringen u. sie ebenfalls widerstandsfähig gegen W. und chemische Einflüsse zu machen, ohne ihr Aussehen u. ihre Form zu beeinflussen, wird erhalten, wenn man in geschmolzenem *Carnaubawachs Alaun* mit oder ohne Zusatz von Ölen oder Füllmitteln, wie Schlämmkreide, Kieselgur etc., löst. Auch kann man die zu imprägnierenden Stoffe zuerst mit einer kons. Alaunlsg., bezw. mit den Zusätzen behandeln u. alsdann mit dem geschmolzenen Wachse tränken.

Kl. 8m. Nr. 166308 vom 13/2. 1904. [4/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser.* Blaue Farbstoffe, die sich durch Tanninbeize durch vorzügliche Wasch-, Seif-, Soda-, Alkali- u. Säureechtheit auszeichnen, werden auf pflanzlicher oder tierischer Faser erzeugt, wenn man *alkylierte Diaminobenzhydrole*, bezw. *alkylierte Diaminodiphenylmethane* und *p-Amino-* oder *p-Diamino-* oder *p-Amino-p-oxyderivate der Diphenylaminreihe* mit oder ohne Tanninzusatz entweder gleichzeitig oder nacheinander im Färbe- oder Druckwege auf die Faser bringt, trocknet und durch ein Oxydationsmittel, welches gleichzeitig oder nachträglich auf die Faser gebracht ist, unter Anwendung von Hitze oder Dampf innerhalb der Faser den Farbstoff bildet und fixiert. Durch reduzierende Mittel wie Zinnsalz, Kaliumsulfit, Hydrosulfit etc., lassen sich in bekannter Weise Reserveeffekte erzielen; auch läfst sich das Verf. sehr gut mit dem des Pat. 134559 (vgl. C. 1902. II. 773) kombinieren.

Kl. 8m. Nr. 166351 vom 1/11. 1904. [8/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., *Verbesserungen von Färbungen, die mit Chromierungsfarbstoffen erzielt werden.* Um die Echtheit von Färbungen, die mit *Chromierungsfarbstoffen* erzielt wurden, zu erhöhen, werden neben den Farbstoffen und einem Chromsalz gewisse, der Oxydation, bezw. Lackbildung fähige, nicht sulfurierte Körper, wie *Tannin, Gallussäure, Anthranilsäure, Hydrochinon, α-Naphtol, Dioxynaphtaline, Aminonaphtole* u. dergl. auf der Wollfaser niederzuschlagen; ein Überschufs dieser Stoffe ist zu vermeiden, oder es mufs auch die Menge des Chroms erhöht werden, da sonst die beabsichtigte Echtheitssteigerung nicht erzielt wird.

stellung konzentrierter, salzfreier Indigweißalkalilösungen. Konz. *Indigweißalkalilösungen* werden erhalten, wenn man die salzhaltigen *Indigoküpen* unmittelbar oder die salzfreien Küpen nach Zusatz wasserlöslicher Salze mit Ä. behandelt, die entstandenen Schichten trennt und die abgeschiedene ätherhaltige Indigweißalkalilsg. (braune Mittelschicht) von Ä. durch Abdestillieren befreit. Die verbleibende klare konz. Küpe entspricht ohne weiteres allen Anforderungen der Indigofärberei. Eventuell kann die ätherhaltige Mittelschicht mit Kochsalz oder anderen Salzen versetzt werden, wodurch eine erneute Trennung in eine salzhaltige Unterlauge und eine ätherhaltige, etwa 40%ige Indigoweißalkalilsg. erzielt wird, welche nach dem Abdestillieren des Ä. großkristallinisch erstarrt.

Kl. 8a. Nr. 166717 vom 1/7. 1904. [9/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verwendung von Lithopon zur Erzielung eines reinen, haltbaren Ätzweiß.* An Stelle des bisher als mechanisch wirkende Blende den Hydrosulfitätzfarben zur Erzielung eines reinen und haltbaren Ätzweiß auf gefärbten Woll- u. Halbwollstoffen zugesetzten Zinkweiß wird nunmehr *Lithopon* (Gemenge von Schwefelzink und Bariumsulfat) verwendet. Die damit erzielten Drucke sind ebenso schön und weiß geätzt, wie die mit Zinkweiß hergestellten, und das erzeugte Weiß ist bedeutend beständiger.

Kl. 8a. Nr. 166783 vom 21/1. 1904. [15/1. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erhöhung der Ätzwirkung von Hydrosulfitformaldehyd.* Die Ätzwirkung der bekannten *Hydrosulfitformaldehydverbindungen* (*Hydrosulfit N·F* oder *Hyraldit*), welche bei gewissen Färbungen trotz ihrer starken Ätzwirkung kein völliges Weiß erzeugen, wird nun wesentlich erhöht, wenn man der Ätze *Oxyde oder Carbonate von Metallen wie Zink oder Magnesium* hinzufügt. Durch Versuche wurde festgestellt, daß diese Oxyde (*Zinkoxyd*) u. Carbonate dabei nicht als Deckfarbe oder mechanische Blende (vgl. vorstehend) wirken, sondern vermutlich dadurch, daß sie die Reduktionsprodd. der Wollfarbstoffe aufsaugen und von der Faser entfernen, und dadurch eine Wiederfärbung derselben durch Oxydation der genannten Reduktionsprodd. und damit ein Bräunen des erhaltenen Weiß verhindern.

Kl. 8a. Nr. 167077 vom 10/12. 1901. [12/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Neuerung im Verfahren zum Fixieren des Indanthrens.* Um beim Zeugdruck mit *Indanthrenen* den blauen, gemäß den Patt. 129845 und 129848 (vgl. C. **1902**. I. 839) erhaltenen Farbstoffen nach dem Natronlaugeentwicklungsverf. lebhafte klare Drucke u. ein tatelloses reines Weiß, und zwar im Kontinuebetrieb zu erzielen, zieht man die mit dem Farbstoff, Eisenvitriol u. Zinnchlorür bedruckten Gewebe nach dem Passieren durch Natronlauge und nach dem Spülen durch verd. *Oxalsäure*lösung hindurch.

Kl. 10a. Nr. 166718 vom 9/4. 1902. [5/1. 1906].

Thaddeus Sobieski Constantine Lowe, Los Angeles (V. St. A.), *Verfahren und Ofenanlage zur Kokserzeugung mit Gewinnung der Nebenprodukte in Koksöfen nach Art der Bienenkorböfen.* Das Wesentliche des neuen Verf. besteht darin, daß über derselben Ofenfüllung (Kohlen) die entstehenden Gase abwechselnd durch Einführung von Luft zur Erhitzung des Ofengewölbes verbrannt und nach Abstellung der Verbrennungsluft durch Rückstrahlung des erhitzten Ofengewölbes weiter entwickelt und unverbrannt abgeführt werden; dabei wird der Ofen in den Anheiz-

perioden zweckmäßig über die erforderliche Verkokungstemperatur hinaus erhitzt und in den Gasentwicklungsperioden Wasserdampf (aber nicht durch die erhitzten Kohlen) eingeleitet, der sich mit den Ofengasen umsetzt.

Kl. 10a. Nr. 166719 vom 19/5. 1904. [5/1. 1906].

Gustav Reininger, Westend bei Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Gas- und Ammoniakausbeute in Entgasungs- und Vergasungsöfen, namentlich bei der Verwertung von Brennstoffabfällen, im besonderen für sich oder in Vermischung mit Erz oder Gichtstaub in Koksöfen.* Zur Erhöhung der Ausbeute an den genannten Nebenprodd. der Koksöfen, namentlich bei Verwertung von Brennstoffabfällen für sich oder in Mischung mit Erz oder Gichtstaub zur Erzeugung druckfesten Schmelzkoks wird nun dem Brennstoff *Calciumcarbid*, welches mit wasserfreiem Teer oder anderen wasserfreien organischen Bindemitteln wie Pech, Melasse, Sulfitzelluloseablauge, Masut, Kohlehydraten eingebunden ist, zugesetzt und während des Erhitzens *Stickstoff* oder hochstickstoffhaltige Gasgemische (z. B. Gicht- oder Rauchgase, für Generatoren mit Nebenproduktengewinnung: Luft) durch die Ofenbeschickung geleitet. Die Einbindung des Calciumcarbids mit den wasserfreien organischen Bindemitteln hat noch den besonderen Zweck, durch Umhüllung der Carbidteilchen diese vor der vorzeitigen Zers. durch die Feuchtigkeit der Brennstoffe zu schützen.

Kl. 10a. Nr. 166944 vom 2/5. 1903. [19/1. 1906].

Theodor von Bauer, Berlin, *Liegender Koksofen mit Zuführung von Wasserdampf in die Kammerfüllung zur Erhöhung der Ausbeute an Teer und Ammoniak.* Das Einleiten des Dampfes fand bisher durch die Seitenwände des Ofens statt, infolgedessen aber die Wände abgekühlt wurden und der Dampf durch die an den Wänden zunächst sich bildenden, immer zunehmenden Kokslagen hindurchtreten mußs, um zu den in der Kammermitte befindlichen, noch nicht verkokten Kohlen zu gelangen. Diese Übelstände werden nun dadurch vermieden, daß der Dampf ohne Störung des fortschreitenden Verkohlungsprozesses in der Richtung der mittleren Längsachse des Kammerraumes von unten in diesen eingeleitet wird, wodurch die Einw. des Dampfes, von der Mitte ausgehend, nur auf unverkohlte Kohle trifft und großer Dampfverbrauch und Wärmeverluste vermieden werden. Dabei wird der Dampfverteilungskanal im Kammerboden vorteilhaft aus gelochten Steinen derart hergestellt, daß ein zusammenhängender Kanalstrang in der Mitte der Ofensohle entsteht, von welchem aus zahlreiche kurze Abzweigungen in die Kammer führen.

Kl. 10a. Nr. 166972 vom 6/10. 1903. [8/1. 1906].

Franz von Dahmen und **P. Hagyi Risto & Co.**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Koks aus Teer, Petroleum u. dgl.* Um einen sehr guten Koks aus Teer, Petroleum, Rückständen der Schmierölfabrikation u. dgl. zu gewinnen, wird das Ausgangsmaterial (Teer) sd. h. in die Verkokungsretorten eingebracht, was unter Zerstäubung des h. Teers oder durch Einführung des letzteren, in Mischung mit verbrennlichen Füllstoffen, in Breiform erfolgen kann. Dabei werden die Retorten schon bei Einführung des h. Teers oder des Gemisches und während der ganzen Verkokung in Weißglut erhalten.

Kl. 10b. Nr. 165804 vom 12/8. 1904. [5/1. 1906].

Felix Richter, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung witterungsbeständiger Briketts aus Braunkohle und Kalk.* Um den zur Erzeugung witterungsbeständiger Briketts aus Braunkohle durch Beigabe von Schwefelsäure zu letzterer bisher in der Braunkohle erzeugten Gips billiger zu erhalten, wird nun der Braunkohle so viel pulverisierter gebrannter Kalk zugesetzt, als dem natürlichen Schwefelsäure-

stehen, dafs es sich dabei um das V. von sauren schwefelsauren Salzen und von Schwefelkies handelt.

Kl. 10b. Nr. 166836 vom 9/12. 1904. [4/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 165804 vom 12/8. 1904; vgl. vorstehend.)

Felix Richter, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung witterungsbeständiger Briketts aus Braunkohle und Kalk.* Das Verf. des Hauptpatents wird nun dahin abgeändert, dafs das Kohle-Kalkgemenge vor der Pressung einer Erwärmung ausgesetzt wird, wodurch die Erschliefsung der zur nachfolgenden Gipsbildung erforderlich nötigen Schwefelsäure aus deren in der Kohle enthaltenen Verbb. beim Pressen befördert werden soll.

Kl. 12k. Nr. 166747 vom 6/10. 1904. [2/1. 1906].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Ammoniak aus Gaswasser.* Man hat die bisher schon erfolgende Austreibung der Kohlensäure u. des Schwefelwasserstoffs aus dem Gaswasser vor der eigentlichen Abtreibung des Ammoniaks dadurch bewirkt, dafs man als Wärmequelle die Wärme des aus dem Destillierapp. austretenden abgetriebenen Gaswassers und der abziehenden Ammoniakdämpfe neben direktem Dampf benutzte, was aber eine genaue Temperaturregulierung erforderte, da zur ammoniakverlustfreien Austreibung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs etwa 90° nötig sind. Um diese Regulierung entbehrlich zu machen, wird die Erwärmung sowohl durch das Abwasser, als auch das abziehende Ammoniakgas, welche beide etwa 100° h. sind, ohne Zufuhr direkten Dampfes bewirkt.

Kl. 12k. Nr. 166973 vom 28/4. 1905. [5/1. 1906].

Ernst Chur, Delbrück b. Köln, *Kohlensäurewäscher.* Um das aus Gaswasser oder dgl. abgetriebene *Ammoniak* kohlensäure- und schwefelwasserstofffrei zu machen, leitet man es durch mit Kalkmilch beschickte Kohlensäurewäscher, in welchen sich Tauchglocken befinden, die das Ammoniak zwingen, durch die Kalkmilch hindurchzugehen. Um den Reinigungseffekt zu erhöhen, nimmt man hierbei eine erhebliche Tauchhöhe an, was aber infolge des zu überwindenden Druckes u. s. w. Nachteile im Gefolge hat. Diese sollen nun dadurch vermieden werden, dafs der Tauchbehälter durch senkrechte Scheidewandungen in einzelne rechteckige Kammern geteilt wird, denen die Gase durch eingehängte, entsprechend gestaltete Tauchglocken gleichzeitig zugeführt werden, wobei die einzelnen Kammern derart miteinander verbunden sind, dafs die Kalkmilch gezwungen ist, diese der Reihe nach zu durchstreichen. Infolgedessen kann bei niedriger Tauchung durch den langen Weg, welchen die Kalkmilch im Behälter nimmt, eine gute Waschung erreicht werden. Zweckmäfsig wird man dabei parallel zu den Längsseiten der Tauchglocken zu beiden Seiten dieser noch gebogene Scheidewandungen anordnen, durch welche die mit den Gasen aufwärtssteigende Kalkmilch gezwungen wird, beim Durchfliefsen der Kammern sich fortwährend im senkrechten Kreislauf zu bewegen.

Kl. 12o. Nr. 166898 vom 29/5. 1903. [13/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen.* Es wurde gefunden, dafs durch Einw. eines Überschusses von Magnesiumhalogenalkyl-, bezw. -aryldoppelverbb. des bekannten Typus: $Mg<^{\text{Halogen}}_{X}$.Äther auf Carbonsäuren der allgemeinen Formel: R·CO(OH) (worin

übergehen. So gibt die äth. Lsg. von *Magnesiumbrommethyl* mit *Isobuttersäure* unter Entw. von Methan eine Mg-Verb., die mit Eis und verd. Schwefelsäure den tertiären *Hexylalkohol*, $(C_2H_7)(CH_3)_2C(OH)$, Kp. 117°, liefert. Aus *Magnesiumbromäthyl*ätherlsg. u. *Benzoesäure* entsteht unter Äthanentw. ein Nd., der nach der Zers.

I. $CH_2 \cdot C(CH_3) : C \cdot CH : CH \cdot CO(OH)$ mit $CH_2 \cdot CH_2 \text{——} C(CH_3)_2$

II. $CH_2 \cdot C(CH_3) : C \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2(OH)$ mit $CH_2 \cdot CH_2 \text{——} C(CH_3)_2$

mit Eis und verd. Schwefelsäure, *Diäthylphenylcarbinol*, $(C_6H_5)(C_2H_5)_2C(OH)$; Kp_{12}. 110°, gibt. In analoger Weise gewinnt man *Dimethylphenylcarbinol*. Ebenso erhält man aus *Magnesiumbrommethyl*ätherlsg. und *Cyklocitrylidenessigsäure* (I.) das entsprechende *Carbinol* der Formel II., ein farbloses Öl, Kp_{12}. 130°.

Kl. 12e. Nr. 166899 vom 14/7. 1903. [16/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen*. Durch Einw. von Magnesiumhalogenalkyl- oder -aryldoppelverbb. des Typus: X·Mg·Halogen·Äther auf Salze von Carbonsäuren der Formel R·CO(OMe) (worin R einen Alkyl- oder Arylrest u. Me ein einwertiges, salzbildendes Atom, bezw. eine gleichwertige Gruppe, wie NH_4, bedeutet) entstehen magnesiumhaltige Zwischenprodd., die durch bloße Einw. von W., ev. unter Zusatz einer S., in tertiäre Alkohole übergehen, so daß man auf diesem Wege, also von Salzen der Carbonsäuren ausgehend, glatt zu tertiären Alkoholen gelangen kann. Aus der Ä.-Lsg. von *Magnesiumjodmethyl* und in Ä. suspendiertem, gepulvertem *Kaliumacetat* entsteht unter Wärmeentw. das Zwischenprod., das bei der Zers. *Trimethylcarbinol* liefert. Ersetzt man Magnesiumjodmethylat durch die Äthylverb., so entsteht *Methyldiäthylcarbinol*. In analoger Weise gewinnt man aus *benzoesaurem Natrium* das *Diäthylphenylcarbinol*, Kp_{12}. 110°, sowie das *Dimethylphenylcarbinol*; aus Brombenzol und Kaliumacetat das *Methyldiphenylcarbinol*, $(CH_3)(C_6H_5)_2C(OH)$. Ferner erhält man aus dem Natriumsalz der *Cyklocitrylidenessigsäure* u. Magnesiumbrommethyl das entsprechende Carbinol vom Kp_{12}. 130° (vgl. Patentschrift 166898; vorstehend).

Kl. 12p. Nr. 166974 vom 20/8. 1903. [2/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163039 vom 27/8. 1901; vgl. C. **1905**. II. 1140.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl und dessen Homologen*. Zur Überführung von *Phenylglycin* und analoger Verbb. in *Indoxyl* werden nunmehr an Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Alkali- und Erdalkalimetalle deren Wasserstoffverbb. (*Hydrite*) als Kondensationsmittel verwendet.

Kl. 12q. Nr. 167053 vom 9/1. 1904. [10/1. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen*. Diese neue Gruppe stark anästhesierend wirkender Stoffe werden erhalten, wenn man stickstoffhaltige Derivate der *p-Dialkylaminobenzophenone* der Zus.: $C_6H_5 \cdot C^{(1)}O \cdot C_6H_4 \cdot N^{(4)}(Alkyl)_2$, insbesondere dessen Oxime u. Hydrazone, in schwach saurer, neutraler oder alkal. Lsg. mit den üblichen Reduktionsmitteln, z. B. mittels metallischen Natriums oder auf elektrolytischem Wege, reduziert. — Die als Ausgangsmaterialien dienenden Oxime der Dialkylaminobenzophenone erhält man durch Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat u. Natronlauge auf die Ketone in alkoh.-wss. Lsg., die Phenylhydrazone mit Hilfe von Phenylhydrazin in essigsaurer alkoh. Lsg.

kurzen Prismen, F. 105°; das *Oxim des p-Diäthylaminobensophenons* kristallisiert in farblosen Nadeln, F. 175—177°; das *Phenylhydrazon des p-Diäthylaminobensophenons* wird in Form eines Öles gewonnen. — Die Patentschrift beschreibt die Darst. des *p-Dimethylaminobenshydrylamins* durch Reduktion des *p-Dimethylaminobensophenonoxims* mittels Natrium und auf elektrolytischem Wege. Die Base, farblose Spiefse, F. 82,5°, ist ll. in k. A. und Bzl., wl. in Lg.; das Monochlorhydrat bildet in W. swl. Blättchen, F. 180—187°. — Das durch Reduktion des *p-Diäthylaminobensophenonphenylhydrazons* mittels Natriumamalgams erhaltene *p-Diäthylaminobenshydrylamin* bildet farblose Blättchen, F. 120—121°, wl. in Lg., in anderen organ. Solvensien ll.; das Chlorhydrat bildet voluminöse, in k. W. wl. Nadeln.

Kl. 12q. Nr. 167211 vom 30/1. 1904. [13/1. 1906].

Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, P. Monnet & Cartier, St. Fons b. Lyon, *Verfahren zur Darstellung von Hydroxylderivaten der Bensolreihe und deren Substitutionsprodukten.* Der Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl gelingt bei vielen substituierten aromatischen Diazoverbb. und ihren Äthern nur schwierig (vgl. franz. Pat. 228539 und DRP. 95339; C. **98**. I. 542). In vollständig glatter Weise läfst sich die Zers. nun durchführen, wenn die Diazoverb. mit einer auf etwa 100° erhitzten Lsg. von *Kupfersulfat* zusammengebracht wird. Dafs Cuprosalze mit Diazoniumsalzen unter B. von Phenol reagieren, ist von HANTZSCH und BLAGDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2547. Abs. 2) wahrscheinlich gemacht worden. Kupfersulfat ist aber von diesen Autoren nicht verwendet worden, und vor allem geht daraus nicht hervor, dafs dieses oder andere Kupfersalze die Darst. substituierter Phenole erleichtere, worin gerade das Wesen des vorliegenden Verf. liegt. Zweckmäfsig arbeitet man dabei so, dafs man die entsprechende Diazoverb. in eine (zweckmäfsig zum Sieden) erhitzte wss. Lsg. von Kupfersulfat einfliefsen läfst und gegebenenfalls hierbei die Siedetemperatur aufrecht erhält, bezw. Wasserdampf durch die Reaktionsmasse leitet. Die Patentschrift beschreibt die Darst. von *Guajakol* aus *o-Anisidin*, von *Brenzkatechin* aus *o-Aminophenol*, von *Hydrochinon* aus *p-Aminophenol* und von *o-Kresol* aus *o-Toluidin*.

Kl. 12r. Nr. 166723 vom 27/1. 1904. [10/1. 1906].

de Clercq's Patent-Gesellschaft zur Fabrikation von Teer- und Dachpappen-Maschinen m. b. H., Berlin, *Feuer- und überschäumsicherer Destillationsapparat für Teer und andere entzündliche Stoffe.* Dieser Destillationsapp. besteht aus einem Heizschlangensystem, einer geschlossenen Blase und einer Pumpe, die durch Leitungen so verbunden sind, dafs nicht das ganze zu destillierende Flüssigkeitsquantum, sondern nur die Füllung der Heizschlange mit der Feuerstelle in direkte Berührung kommen kann, und die zu destillierende Fl. durch die Pumpe in eine zirkulierende Bewegung zwischen der Feuerstelle und der Blase gebracht wird, welche bei Erhitzung des Heizsystems eine Dest. des Teers in der Blase zur Folge hat.

Kl. 12r. Nr. 166975 vom 31/5. 1903. [6/1. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung dermatologisch wirksamer, nicht nachdunkelnder, hochsiedender Steinkohlenteeröle.* Von allen Teerarten, welche dermatologische Verwendung finden, ist der Steinkohlenteer der wirksamste. Seiner allgemeineren Anwendung stehen indes besonders seine schwarze Farbe und die zähe Konsistenz im Wege. Man hat daher versucht, die wirksamen Bestandteile des Steinkohlenteers, welche man bisher lediglich in den verschiedenartigen Phenolen erblickte, in reiner Form darzustellen und an Stelle des Teers

zu verwenden. Diese Substanzen vermochten jedoch trotz ihrer Reinheit d rohen Teer nicht zu verdrängen, da ihre Wrkg. von der des Teers verschieden i Es wurde nun gefunden, daſs die dermatologisch wirksamen Bestandteile des Te **weniger** in den Phenolen, als vielmehr in den **hochsiedenden** KW-stoffen erblicken sind, welche bisher bei der Teerdest. als Abfallprodd. betrachtet und reiner Form noch nicht dargestellt worden sind. Es hat sich nun ergeben, da diese Öle in ähnlicher Weise gereinigt werden könnten wie etwa das Naphtal Das neue Verf. besteht demnach darin, daſs die genannten hochsiedenden Fraktion des Steinkohlenteers nach Entfernung der sauren und basischen Bestandteile durc gründliche Alkali- und Säurewäsche einer wiederholten Behandlung mit 2–3 **einer starken Schwefelsäure** bei erhöhter Temperatur, und zwar eventu unter Zugabe einer geringen Menge eines **Oxydationsmittels**, und hierauf einer gründlichen Alkaliwäsche unterworfen und zum Schluſs in **nichtmetallischen** oder Gefäſsen aus **Edelmetall**, am besten unter **Vakuum**, destilliert werden. Würde man diese Dest. in gleicher Weise wie bei dem Naphtalin ausführen, s erhielte man zwar hellgelbe Destillate, die jedoch in kurzer Zeit wieder bis braun und schwarz nachdunkeln. Der Grund hierfür liegt, wie sich herausstellte, in der überraschenden **Empfindlichkeit dieser KW-stoffe gegen unedle Metalle wie Kupfer, Zinn, Eisen und selbst Hartblei und Phosphorbronze** aus denen die Destillierapp. für die aromatischen KW-stoffe gefertigt zu sein pflegen. Das neue Reinigungsverf. besteht also in einer Kombination des beim Naphtalin üblichen chemischen Verf. mit der Dest. aus **nichtmetallischen** oder Gefäſsen aus **Edelmetallen**.

Kl. 18a. Nr. 167033 vom 16/9. 1904. [12/1. 1906].

Gustav Reininger, Westend b. Berlin, *Verfahren zur Erhöhung der Ausbeu an Cyan- oder Ammoniakverbindungen bei dem Hochofenbetrieb.* Man hat bereits *Erdalkalicarbidbildungsgemische* (Oxyde und andere schlackenbildende Stoffe ver mischt mit Kohle) mit dem Gebläsewind in den Hochofen eingeführt, um den Gang des Ofens gleichmäſsiger zu gestalten. Dies wird nun in vollkommener Weise unter gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute des Hochofens an Cyan zu Ammoniak erreicht, wenn dem Ofen **fertiges** *Erdalkalicarbid*, u. zwar am besten in der Zone, in welcher die Innentemperatur 800—1000° **beträgt**, zugeführt wird.

Kl. 18c. Nr. 167034 vom 23/6. 1904. [13/1. 1906].

Gustav Reininger, Westend b. Berlin, *Verfahren zum Zementieren und Härten von Gegenständen aus Eisen und weichem Stahl.* In dem sich bei höherer Temperatur gemäſs der Gleichung: $N\begin{cases}COH\\H\\H\end{cases} = H_2O + HCN$ in Cyanwasserstoff und W zerlegenden *ameisensauren Ammoniak* wurde ein vorzügliches Zementierungs- und Härtungsmittel für Eisen und weichen Stahl gefunden, und zwar werden zum Härten die Gegenstände aus diesen Metallen in der Rotglut der Einw. von Dämpfen dieses Salzes unterworfen.

Kl. 21f. Nr. 167110 vom 25/11. 1904. [17/1. 1906].

Schott & Gen., Glaswerk, Jena, *Quecksilberlampe mit Einsatzrohr.* Bei dieser Quecksilberlampe ist zwischen dem Lampenrohr und dem Einsatzrohr kein Raum vorhanden, damit auch bei geneigter oder wagerechter Lage der Lampe eine Deformation des Einsatzrohres nicht eintreten kann, wenn dessen Rohr sich bis zur Erweichungstemperatur erhitzt.

rate. Da das *Radium* im wesentlichen nur Oberflächenwrkg. besitzt, so ist es angezeigt, das Radium auf einer grofsen Oberfläche zu verteilen, wenn man bei Anwendung einer geringen Radiummenge einen grofsen Nutzeffekt haben will. Dieses wird nun dadurch erreicht, dafs man die Oberfläche eines festen Körpers mit einer Radiumlsg. übersieht und darauf das Lösungsmittel vom Radium durch Verdampfen abscheidet. Hierbei ist es vorteilhaft, das Radium in einer Schutzschicht einzubetten, oder damit zu überziehen. Ferner empfiehlt es sich, um eine feste Verb. des Radiums mit dem Träger herbeizuführen, als Träger einen Körper zu wählen, welcher durch die Radiumlsg. erweicht wird, also vorteilhaft *Zelluloid.* Aus der Lsg. kann zugleich mit dem Radium auch die Schutzmasse aus wesentlich indifferentem Material (also etwa Kollodium) abgeschieden werden.

Kl. 22a. Nr. 166980 vom 11/8. 1904. [5/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Disazofarbstoffs.* Ein Farbstoff, der auf Wolle in schwefelsaurem Bade rotbraune Färbungen erzeugt, die bei einer Nachbehandlung mit Bichromat in ein sehr echtes Orangebraun übergehen, wird nun erhalten, wenn das aus diazotiertem *Nitrobenzidin* und einem Molekül *Salicylsäure* in bekannter Weise dargestellte *Zwischenprodukt* mit einem Molekül *1-Naphtol-2-sulfosäure* kombiniert wird; dies ist einigermafsen überraschend, da das Zwischenprod. aus Nitrobenzidin u. Salicylsäure mit Naphtolsulfosäuren (z. B. der 1,4-, 2,6-, 2,8-Naphtolsulfosäure) stets nur rote Farbstoffe ergibt.

Kl. 22a. Nr. 167143 vom 4/11. 1904. [13/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden Monoazofarbstoffs.* Ein wertvoller beizenfärbender Monoazofarbstoff, welcher sich durch schöne Nuance u. Echtheit auszeichnet, wird erhalten, wenn man die Diazoverb. des *5-Nitro-2-aminophenols* mit *2,3-Aminonaphtol-6-sulfosäure* kombiniert. Auf chromgebeizter Wolle erzeugt der Farbstoff tief blauschwarze Töne von bemerkenswerter Echtheit.

Kl. 22a. Nr. 167203 vom 27/11. 1903. [17/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxyazofarbstoffe.* Die *α-Naphtol-o-sulfosäure* hat sich bisher zur Darst. von Azofarbstoffen nicht bewährt. Es wurde aber nunmehr gefunden, dafs die aus dieser S. mit den Diazoverbb. der *Orthoaminophenolderivate* erhaltenen Farbstoffe beim Nachchromieren auf der Faser Färbungen von ganz hervorragender Echtheit liefern. Sie widerstehen der stärksten Wäsche und Walke, ohne an Intensität zu verlieren, und färben bei diesen Prozessen etwa gleichzeitig vorhandene weifse Wolle gar nicht, und weifse Baumwolle nur in äufsert geringen Spuren an. Die Nuance schwankt, je nach der angewendeten Diazoverb., von einem rotstichigen bis zu einem grünstichigen Schwarz.

Kl. 22d. Nr. 166864 vom 7/10. 1903. [5/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs.* Ein gelber Schwefelfarbstoff von grofser Klarheit u. grofser Echtheit entsteht, wenn man das Prod. (*Thioharnstoff*), welches bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf m-Toluylendiamin entsteht, in Ggw. von Benzidin mit Schwefel auf höhere Temperatur, z. B. 190—220°, erhitzt und das so gewonnene Schwefelungsprod. in Schwefelalkalien l. Der so mittels Benzidin erhaltene Schwefelfarbstoff färbt ganz aufserordentlich viel reiner und mit ganz

anderer Nuance als die im französischen Patent 326113 beschriebenen Farbstoffe. Das Benzidin wirkt hierbei nicht als einfaches Verdünnungsmittel, wie daraus hervorgeht, daſs die gleiche Wrkg. wie durch Benzidin nicht auch durch Anilin und Glycerin hervorgebracht werden kann. Durch Variierung der Temperatur und der Zeit bei der Schwefelung kann die Nuance etwas mehr oder weniger nach der roten Seite hin verschoben werden. Was das Ausgangsmaterial, den Thioharnstoff, anbelangt, so können auch bei der Darst. dieses Variationen eintreten; wird z. B. der Schwefelkohlenstoff nach erfolgter Einw. auf das Diamin bei sehr niedriger Temperatur abdestilliert, so ist der erhaltene Thioharnstoff in Salzsäure etwas mehr l., als der bei höherer Temperatur hergestellte; im wesentlichen bleibt jedoch hierbei das Ausgangsprod. für die Schwefelung dasselbe.

Kl. 22a. Nr. 166981 vom 17/3. 1905. [6/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 166865 vom 13/12. 1904; vgl. S. 520.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs.* Bei der Erzeugung des Farbstoffs des Hauptpat. kann das Acet-p-toluidin mit gleichem Erfolg durch *Acet-o-toluidin* ersetzt werden.

Kl. 89k. Nr. 166778 vom 24/3. 1903. [22/12. 1905].

Robert Goldschmidt, Taikovits, Mähren, und **Jan Hašek**, Smichow b. Prag, Böhmen, *Verfahren zur Entfernung des Fruchtwassers aus Kartoffelreibsel zwecks Stärkegewinnung.* Um die Abscheidung des *Fruchtwassers* aus dem *Kartoffelreibsel* durch *Centrifugieren* **ohne Stärkeverluste** zu erzielen, wird nun das feine Kartoffelreibsel mit Mineralsäure (schwefliger S.) oder Alkalien in üblicher Weise vorbehandelt und sodann in einer mit entsprechenden Einlagen versehenen Siebcentrifuge so centrifugiert, daſs im abgehenden Fruchtwasser keine Stärke enthalten ist. Dazu ist die gelochte Trommel mit einem Messingdrahtgeflecht, auf welches sich ein fein gelochtes Kupfersiebblech anlegt, versehen. Die Einlage besteht aus leichtem, jedoch entsprechend dichtem Filtertuch, welches faltenfrei auf das feingelochte Kupfersieb angespannt wird. Durch diesen Vorgang wird die Adhäsion des Zellrestes, der Schalenteile und der Stärkekörner aufgehoben, es werden die sämtlichen Stärkekörner aus ihren Zellwänden herausgeschleudert und so weit von den Schalen getrennt, daſs aus dem in der Centrifuge verbleibenden Schleuder gut die Gewinnung von **reiner** Prima- und Sekundastärke durch weitere Behandlung desselben (Trocknen, Mahlen, Sichten) in einfacher Weise möglich ist.

Bibliographie.

Le Verrier, U., Métallurgie générale. Procédés métallurgiques et étude des Metaux. Paris 1905. gr. in-8. 403 pg. av. 10 planches et 138 figures. Mark 10.

Litschauer, R., Isomerie u. Polymorphie. Die Versuche zur Erklärung der allotropen Modifikationen. Römerstadt 1904. 8. 22 SS. Mark 1,20.

Markert, F., Über eine neue Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Körpern. Dresden 1904. 8. 67 SS. Mark 1,50.

Mellor, J. W., Crystallisation of Iron and Steel. Introduction to study of Metallography. London 1905. 8. 154 pg. with figures. cloth. Mark 5,20.

Szajnocha, L., Die Petroleumindustrie Galiziens. 2. Auflage. Leipzig 1905. Lex.-8. 34 SS. mit 3 Tabellen und 1 Karte. Mark 1,50.

Schluſs der Redaktion: den 5. Februar 1906.

Knigge, G. 674.
Knoll & Co., 721.
Kopp, C. 677.
Kostanecki, St. v. 677. 678.
Kroupa, G. 705.
Krull, F. 695.
Kunckell, F. 674.
Labbé, D. 695.
Lampe, V. 678.
Laube, Ed. 675.
Lazennec, I. 651.
Lecher, E. 642.
Leduc, A. 635.
Lehmann, O. 672.
Lépine, R. 691.
Le Sueur, H. R. 651.
Lieber, H. 723.
Lowe, Th. S. C. 717.
Lunge, G. 699. 714.
Maire, M. 650.
Marckwald, W. 644.
Marsh, J. E. 657.
Martens, A. 699.
Mascart 633.
Masson, O. 705.
Menschutkin, B. 646. 647.
Menter, F. 655.
Merck, E. 720.
Meunier, L. 692. 702.
Meyer, Th. G. 699.
Moissan, H. 645.
Mond, R. L. 630.
Moureu, Ch. 651.
Mumme, P. 696.
Mylius, F. 639.
Neustadtl, L. 714.
Nithack, W. 686.
Noda, T. 657.
Noelting, E. 664. 665. 670.
Pavesi, V. 690.
Pélabon, H. 638.
Pellet, H. 702.
Piltschikow, N. 631.
Plancher, G. 701.
Precht, J. 644.
Pschorr, R. 683. 684.
Rebenstorff, H. 634. 699.
Reininger, G. 718. 722.
Reiſs, F. 695.
Reiss, E. 706.
Rens, C. 645.
Reverdin, F. 666.
Reychler, A. 649.
Reynolds, J. E. 666.
Richards, A. H. 636.
Richter, F. 718. 719.
Ringer, W. E. 644.
Risto, P. H. & Co. 718.
Romagnoli, A. 714.
Ruff, O. 637.
Schmid, C. 679.
Schoorl, N. 650. 696. 706.
Schorndorff, P. 673.
Schott & Gen., Glaswerk. 722.
Schreiber, K. 710.
Simonis, M. 662.
Sirk, H. 655. 656.
Skraup, Zd. H. 655.
Smith, A. 635.
Société Chimique des Usines du Rhône, anct. Gilliard, Monnet & Cartier 721.
Sommerhoff, E. O. 664.
Spitta 711.
Stavorinus, D. 705.
Stillman, Th. B. 704.
Süss, J. H. 668.
Tacconi, E. 698.
Tambor, J. 677.
Tannhäuser, F. 684.
Thomlinson, J. C. 638.
Tijmstra Bz., S. 675.
Tissot, J. 692.
Tommasi, D. 645.
Tommasina, Th. 631.
Tóth, J. 709.
Traube, W. 636. 686.
Triulzi, S. 678.
Utz 709.
Vaillant, P. 634.
Vamossy, Z. de. 703.
Van den Berg, L. M. 650. 696.
Van der Laan, F. H. 661.
Van der Wielen, P. 697.
Van Itallie, L. 691. 692.
Van Kalmthout, P. C. J. 706.
Van't Hoff, J. H. 697.
Villiers, A. 630.
Vondraček, R. 676.
Votoček, E. 676.
Wagner, A. 715.
Warburg, E. 657.
Wegscheider, R. 630. 669.
Weldert 711.
Werner, A. 673.
Werner, G. 703.
Wieneke, L. 653.
Wigger, O. 632.
Wildermann, M. 630.
Willgerodt, C. 662.
Winteler, F. 711.
Zimmermann, A. 713.
Zimmermann, F. 703.
Zimmermann, S. 643.
Ziegler, J. 697.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluſs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 12. Februar 1906.

8n. B. 40460. **Böden**, Verfahren zum Weiss- und Buntätzen gefärbter —; Zus. z. Patent 167530. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/7. 1905.

12a. N. 7837. **Feste Körper**, Verfahren zur Ausscheidung — aus Flüssigkeiten. William David Neel, Chicago. 15/6. 1904.

12q. A. 12077. **Di-o-anisidindisulfosäure**, Verfahren zur Darstellung einer —. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 24/5. 1905.

12q. G. 20627. **Tannin**, Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus — und Formaldehyd. Anton Goubeau, Augsburg C. 324. 28/11. 1904.

22f. A. 11586. **Farblacke**, Verfahren zur Darstellung blauroter —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 12/12. 1904.

22f. B. 40330. **Antimon- und Arsen-Farben**, Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger —. Léon Brunet, Brioude, Frankr. 27/6. 1905.

22f. T. 10034. **Farbstoff**, Verfahren zur Herstellung eines anorganischen violetten —. Dr. C. Trenzen, Viersen. 21/11. 1904.

26a. B. 38171. **Leuchtgas und dichter Koks**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Staubkohle; Zus. z. Anm. B. 37887. Fürstliche Bergwerksdirektion, Schloss Waldenburg i. Schl. 1/10. 1904.

Klasse:

30h. F. 20289. **Eisenkarbonatpaste**, Verfahren zur Herstellung neutraler konzentrierter —. A. Flügge, Hannover. 6/6. 1905.

40a. S. 20574. **Oxydische Erze**, Verfahren zur Schwefelung von — oder dergl., insbesondere von Nickel- und Kobalterzen, unter Zuhilfenahme von Schwefel oder schwefelhaltigen Zuschlägen, Kohle und Flussmitteln. Dr. J. Savelsberg, Papenburg a. Ems. 20/1. 1905.

78c. H. 35687. **Sprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. Heinrich Hermann, Cöln-Nippes. 26/4. 1905.

15. Februar 1906.

12e. B. 40092. **Emulsionen**, Verfahren zur Herstellung von —. Heinrich Otto Brandt, Manchester, Engl. 26/5. 1905.

12l. B. 37149. **Kalimagnesia oder Kaliumsulfat**, Verfahren zur Darstellung von — aus Kieserit und Chlorkalium. Dr. Fritz Best., Wolfenbüttel. 10/5. 1904.

12q. E. 10430. **p-Aminobenzoësäurealkaminester**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 26/11. 1904.

12q. F. 20554. **o- und m-Aminobenzoesäurealkaminester**, Verfahren zur Darstellung von —;

Klasse:

Zus. zur Anm. F. 20079. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 21/8. 1905.

12q. W. 24849. **p-Dichlorchrysazin**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. W. 23060. R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh. 18/8. 1905.

18a. S. 18261. **Erzbrikett**, Verfahren zur Erzeugung verhüttbarer —. Dr. Wilhelm Schumacher, Osnabrück. 11/7. 1903.

23d. K. 26491. **Ölsäure und ölsäurehaltige Fettsäuren**, Verfahren zur Umwandlung von — in

Klasse:

feste Fettsäuren. A. Knorre, Utrecht. 1903.

55a. K. 29865. **Halbstoff**, Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von — aus Torf. [illegible] Kirner, Admont, Steiermark. 12.4. 1904.

78c. H. 33189. **Nitroverbindungen der Kohlenwasserstoffe**, Verfahren zur Herstellung von —. [illegible] Hough, Dover, V. St. A. 11/6. 1904.

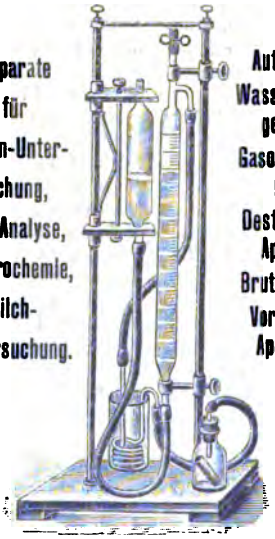
78c. T. 9534. **Nitrozellulose**, Verfahren zur Herstellung von —. James Mills Thomson, William Thomas Thomson, Waltham Abbey, Engl. 14/3. 1904.

Dr. Hermann Rohrbeck

Engros! vorm. J. F. Luhme & Co., Export!

BERLIN NW., Karlstr. 20a.

Vollständige Einrichtung chemischer, physikalischer und bakteriologischer Laboratorien.



Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.

Autoklaven. Wasserstrahlgebläse. Gasolin-Apparate. Destillations-Apparate. Brutschränke. Vorlesungs-Apparate.

Illustr. Preis-Verzeichnisse für Interessenten gratis.

Neuheit: Geräte für Massanalyse mit flacher Skala. D. R. G.-M.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 S. gr.-8., mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mark.

Der Inhaber des deutschen Patentes No. 111914 betreffend:

„Verfahren zur Verwertung der abgenutzten glyzerinhaltigen Masse von Buchdruckwalzen und ähnlichen Materialien"

ist bereit, dieses Patent zu verkaufen oder darauf Lizenzen zu erteilen.

Etwaige Auskünfte an Interessenten vermitteln

Patentanwälte

A. du Bois-Reymond, Max Wagner, G. Lemke

Berlin S. W. 13,

Alexandrinenstrasse 137.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 8 Mark.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

S. 725—804. 28. Februar.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr P. RONA in Berlin. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Fischer (F.) & Röwer, Flache Meßgeräte 725.
Wehnelt (A.), Elektr. Ventilrohr 725.
Müller-Uri (R.), Vakuumröhren 725.
Neues Vakuumfilter 725.
Rupp (E.), Modifikation des Beckmannschen Siedeapp. 726.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Schreber (K.), Kraft, Gewicht, Masse, Stoff, Substanz 727.
Bertrand (G.) u. Lecarme (J.), Zustand der Materie in der Nähe des krit. Punktes 727.
Stadelmann (H.), Umwandlung amorpher Materie in gestaltete 727.
Wallerant (F.), Feste Legg. 727.
Löb (A.), Elektrolyt. Unterss. mit s. u. unsymmetrischen Wechselstrom 728.
Haber (F.) und Bruner (L.), Das Kohlenelement, eine Knallgaskette 729.
Walden (P.), Zusammenhang zwischen der inneren Reibung u. Ionengeschwindigkeit, bezw. Diffusionsgeschwindigkeit 729.
Lemcke (N.), Elektr. Leitvermögen u. innere Reibung 730.
Schmidt (A.), Das leichteste Gas 730.
Köhler (A.), Mkr. Einrichtung für ultraviolettes Licht ($\lambda = 275\,\mu\mu$) u. damit angestellte Unterss. organ. Gewebe 730.
Lummer (O.) u. Pringsheim (E.), Emissionsvermögen des Auerstrumpfes 731.

Anorganische Chemie.

Hesehus (N.), Lichtempfindlichkeit d. Se 731.
Bodroux (F.), Darst. v. HJ-Legg. 732.
Raschig (F.), Sulfosäuren des NH_2OH 732.
Wallerant (F.), Mischkristalle von Alkalinitraten 732.
Doermer (L.), Elektrolyt. Ca 733.
Ouvrard (L.), Halogenhaltige Verbb. des Barium- und Strontiumborats 733.
Lucas (R.), Physikal. Eigenschaften der Tone 734.
Matignon (C.), Sulfate der selt. Metalle 734.
Rech (W.), Absorptionsspektra v. Neodym- u. Praseodymchlorid 734.
Biron (E.), Hydrolyse des Zinnchlorids 735. — Dissociation der Chlorostannate in wss.

Organische Chemie.

Petrenko-Kritschenko (P.) u. Konschin (A.), B. ringförmig. Verbb. 737.
Konowalow (M.), Nitrierung v. gesättigten KW-stoffen mit zwei Isopropylgruppen 737.
Traube (W.) u. Schönewald (A.), Einw. v. O auf aliphat. Amine bei Ggw. v. Cu 738.
Hibbert (H.), Darst. von Trialkylstibinen, -arsinen und -phosphinen 738.
Dehn (W. M.) u. Wilcox (B. B.), Sekundäre Arsine 738.
Menschutkin (B.), Einw. wasserfreier Alkohole auf Ätherate des $MgBr_2$ u. MgJ_2; Kristallalkoholate des $MgBr_2$ u. MgJ_2 742.
Tschelinzew (W.), Umwandlung der magnesiumorgan. Verbb. in Oxoniumbasen 742.
Rothmund (V.), Einw. des Acetons auf Alkalisulfite 742.
Grigorowitsch (P.), Einw. v. Quecksilberäthyl auf Knallquecksilber u. die Zers. dieses Gemisches durch HCl; Komplex: $5HgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot HCl \cdot 2NH_4Cl \cdot 2(CH_3)_2CO$ 743.
Süsskind (E.), Anwendung d. Grignardschen Rk. auf Chloressigsäureester 744.
Goldschmidt (H.) u. Bräuer (R.), Anilidbildung 744. — Kohlensäureabspaltung aus Trichloressigsäure in Anilinlsg. 745.
Michael (A.), Darst. reiner Alkylmalonester 745.
Meyer (H.), Dialkylmalonsäuren 747.
Vongerichten (E.) u. Müller (F.), Apiose 747. — d-Glucosephloroglucin und β-Glykosan 748.
Loevenhart (A. S.), Beschleunigung gewisser Oxydationsrkk. durch Blausäure 749.
Behrend (R.), Osten (H.) und Beer (C.), Trioxydihydromethyluracil 749.
Behrend (R.) u. Osten (H.), Nitrierung bei Ggw. von Phosphorsäureanhydrid 751.
Behrend (R.) u. Hufschmidt (C.), Oxydation der methylierten Methyluracile 751. — Nitrierung des Trimethyluracils 751.
Jones (H. O.), Stereoisomerie substituierter Ammoniumverbb. 752.
Anselmino (O.), Salzbildung v. arom. Basen mit Dicarbonsäuren 753.
Werner (A.) u. Peters (W.), Kondensation von Phenylhydrazin mit p-Chlor-m-nitrobenzoesäureester 753.
Johnson (T. B.) und McCollum (E. V.), Derivv. des Benzolsulfaminoacetonitrils 754.
Sluiter (C. H.), Nitrosophenol od. Chinonoxim 756.
Kehrmann (F.), Mattisson (M.), Urech (W.) u. Bühler (E.), Oxydationsprodd. von o-Aminophenolen 757.
Hantzsch (A.) u. Sluiter (C. H.), Isomere Nitrosoorcine 758.
Bistrzycki (A.) u. v. Siemiradzki (B.), Kohlenoxydabspaltungen i. allgemeinen 758.
Michael (A.), Smith (H. D.) u. Murphy jun. (A.), Isomerie- u. Tautomeriefrage 759.
nelle Selbstzers. d. Benzophenonoxims 762.
Herzig (J.), Pollak (J.), Mayrhofer u. Schuloff, Brasilin u. Hämatoxylin 763.
Herzig (J.) und Tichatschek (J.), Verdrängung d. Acetylgruppe durch den Methylrest mittels Diazomethan 763.
König (W.), Konstitution der Cyaninfarbstoffe 763.
de Jong (A. W. K.), Wrkg. von Brom auf Cocain 765.
Vigier (F.), Cocainformiat 765.
Abel (J. J.) u. Taveau (R. de M.), Abbauprodd. von Epinephrinhydrat 765.
Levene (P. A.), Spaltungsprodd. d. Proteosen 766.
Plimmer (R. H. A.) und Bayliss (W. M.), Abspaltung d. Phosphors aus d. Kasein unter der Wrkg. v. Fermenten u. v. Alkali 766.
Posner (E. R.) u. Gies (W. J.), Ist Protagon ein Gemisch oder eine chem. Verb.? 767.

Physiologische Chemie.

Berthelot, In den Eichenblättern enthalt. unl. Alkaliverbb. 767.
Fendler (G.) u. Kuhn (O.), Fettes Öl der Samen von Manihot Glaziovii 768.
Stuhlmann (F.), Rinde u. Gummi d. Gerberakazie 769.
Peckolt (Th.), Heil- u. Nutzpflanzen Brasiliens 769.
Treboux (O.), Organ. SS. als Kohlenstoffquelle bei Algen 770.
Lefèvre (J.), Ernährung der grünen Pflanzen durch Amide in Abwesenheit v. CO_2 771.
Schenk (F.), Unters. des Blutes im Wochenbett u. Theorie der Hämagglutinine 771.
Freund (R.), Biologie d. Schwangerschaft 771.
Lubarsch (O.), Bedeutung der pathologisch. Glykogenablagerungen 771.
Macallum (A. B.) u. Menten (M. L.), Verteilung der Chloride in Nervenzellen und -fasern 772.
Peglion (V.), Hemiparasitismus des Rhacodium cellare Pers. 772.
Seligmann (E.), Reduktasen d. Kuhmilch 772.
Hamill (J. M.), Identität des Trypsinogens und der Enterokinase bei Wirbeltieren 773. — Schutz der Eingeweidewürmer und ihr Verhalten zu den Beziehungen zwischen Enterokinase und Trypsin 774.
Pfeiffer (H.), Ätiologie des primären Verbrennungstodes 773.
Führer (H.), Biologie von Convoluta roscoffensis Graff 774.
Heile (B.), Intravitale Beeinflussung autolytischer Vorgänge im Körper 774.
Wetzel (G.) u. Sommer, Wassergehalt des Ovarialeies auf verschied. Entw.-Stufen 774.
Van Rynberk (G.), Atmung der Fische 774.
Cathcart (E. P.) u. Leathes (J. B.), Absorption der Proteïne durch den Darmkanal 774.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 9. 28. Februar.

Apparate.

Fritz Fischer & Röwer, *Flache Meßgeräte.* Die Unsicherheit der Ablesung des Flüssigkeitsmeniskus in Büretten, Pipetten, Butyrometern etc. wird beseitigt, wenn man zu diesen Geräten Glasröhren von flachem, bezw. ovalem statt rundem Querschnitt nimmt, da die sozusagen breitgedrückte Fl. einen sehr scharf begrenzten Meniskus gibt. Solche Geräte sind gesetzlich geschützt und werden von obiger Firma in den Handel gebracht. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 45. 15/10. 1905. Stützerbach.) HAHN.

A. Wehnelt, *Ein elektrisches Ventilrohr.* Der App. des Vfs. formt Wechselstrom in pulsierenden Gleichstrom um, ähnlich HEWITTs Quecksilberdampfumformer und GRÄTZ' Aluminiumgleichrichterzellen. An Elektroden, die mit Oxyden von Ba, Sr oder Ca überzogen sind, ist, wenn sie glühen, infolge der sehr starken Aussendung negativer Ionen der Kathodenfall stark herabgesetzt oder ganz aufgehoben. Geht der Strom in der Richtung von der k. Elektrode zur h. Oxydelektrode, so ist das Entladungspotential nur ein sehr geringes. In der umgekehrten Richtung ist es sehr hoch. Das Rohr läßt also von hineingeschickten Schwingungen nur die Phase durch, bei der die glühende Oxydelektrode Kathode ist. Das Rohr ist stark evakuiert; die Anoden, deren jedes Rohr mehrere enthält, bestehen aus Stahl. Die Oxydelektrode muß der starken Erhitzung wegen auf besondere Art durch das Glas geschmolzen werden (s. Original). Vf. schickt bis 20 Ampère durch die Elektrode und erhitzt sie auf ca. 1300°. Die Röhren dürfen keine Spur von KW-stoffen von Fett- oder Siegellackdichtungen enthalten, da die Elektroden sonst Carbide bilden. (Ann. der Physik [4] 19. 138—57. 18/1. 1906. [Nov. 1905.] Erlangen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

R. Müller-Uri, *Vakuumröhren.* Vf. führt 2 Gruppen von Vakuumröhren vor, die sich für Demonstrationszwecke eignen. Die erste besteht aus einer Serie von Röhren, welche ein Bild von der fortschreitenden Luftverdünnung und den entsprechenden Lichterscheinungen gibt. Die zweite Gruppe besteht aus Vergrößerungen der Modelle von Hochvakuumröhren, welche auch für ferner sitzende Hörer deutlich sichtbar sind. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 1. Hälfte. 25—28. [Breslau. 20/9. 1904.*] Braunschweig.) SACKUR.

Neues Vakuumfilter *für Laboratoriums- und Hausgebrauch mit Reinigung des Filterkörpers nach ganz neuem Prinzip.* Die zu filtrierende Fl. befindet sich in *A*. (Fig. 24.) Durch die Vakuumpumpe *P*, die an *F* angeschlossen ist, wird in *C* Luftleere erzeugt u. hierdurch eine energische Filtration durch den Filterkörper *B* erzielt. Ist dieser Körper durch Verstopfung unwirksam geworden, so setzt man die Pumpe an *E* an und erzeugt in *A* die Luftleere. Die aus *C* durch *B* nach *A* gesaugte Luft öffnet wieder die Poren und reinigt das Filter. Dieses eignet sich

ausgezeichnet zum innigen Mischen von Fll. mit Luft oder Gasen. Ferner gestattet es, die bei der Reinigung eingesaugte Luft vollkommen steril zuzuführen, indem man sie vor dem Eintritt in *C* durch ein hoch erhitztes Rohr oder durch desinfizierende Fll. leitet. Für Reisen in den Tropen oder militärische Expeditionen etc. wird das Filter in Blech ausgeführt und in einem mittels Riemen bequem zu tragenden Korbe untergebracht. Besonders brauchbar ist es für Filtration von Fruchtsäften. (Z. f. angew. Ch. **19**. 95—96. 17/1.) Woy.

E. Rupp, *Über eine Modifikation des Beckmannschen Siedeapparates.* Vf. beschreibt eine Verbindung von Beckmannschem u. Landsbergerschem App.: die Lösungsmittelmenge wird nicht nur volumetrisch sondern auch durch Wägung bestimmt (vgl. Fig. 25). Das Siederohr ist daher nicht mehr mit dem Siedemantel verschmolzen, sondern mittels Schliffes in diesen eingesetzt und kommuniziert durch Lochbohrung und Verbindungsrohr mit dem vertikal stehenden Luftkühler; in diesem befindet sich, durch einen Kork verschiebbar festgehalten, der Innenkühler für Wasser. Je nach der Hochstellung dieses Innenkühlers kann man sämtliches Kondensat in das Siederohr zurückführen oder in den Siedemantel hinabfließen lassen. Bei geeignetem Lumen des Verbindungsrohres findet dann auch kaum ein Oscillieren des Hg-Fadens statt. Durch die Rille kann bei geeigneter Drehung des Siederohres der Mantel direkt mit dem Kühler verbunden werden, so daß nachsiedende Dämpfe nicht mehr ins Siederohr gelangen.

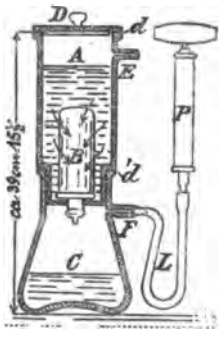


Fig. 24.

Fig. 25.

Man füllt ca. 40 ccm Lösungsmittel in den Siedemantel, setzt das ein für allemal mit dem Thermometer tarierte Siederohr derart in den Mantel, daß Kühler u. Siederohr in Verbindung stehen, erhitzt zur Feststellung des Kp. des Lösungsmittels mit freier Flamme über einer Asbestpappe (mit einer im Centrum durch Drahtnetz belegten Lochung), destilliert (mit Hilfe des Innenkühlers) so viel Fl. in das Siederohr hinein, daß die Hg-Kugel von Fl. bedeckt ist; man entfernt dann die Heizquelle, schneidet den Siedemantel von der Außenatmosphäre ab, drückt so die gesamte Lösungsmittelmenge aus dem Siederohr in den Mantel, führt die Substanz ein u. destilliert Lösungsmittel zur Substanz (zumeist mit Ablauf nach dem Siedemantel). Im Moment des Ablesens faßt man das Siederohr am seitlichen Tubus, dreht es um 45°, damit Siedemantel und Kühler kommunizieren, entfernt die Flamme und stellt zur Ausgleichung des Druckes den Tubusstöpsel im Siederohr auf den vorhandenen Durchstich. Man kann nun die Lösungsmittelmenge mittels der Teilung des Siederohres oder nach dem Erkalten durch Wägung feststellen. (Anwendung eines Bender & Hobeinschen Aluminiumfußes zum Aufstellen.) Bei Serienbestst. bringt man unter Zugrundelegung des eben ermittelten Volumens oder Gewichts eine weitere Substanzmenge in das Siederohr und setzt dieses mit gelüftetem Tubusstöpsel so in den Mantel, daß Mantel und Kühler kommunizieren.

heizt an, setzt, wenn die Fl. im Mantel lebhaft siedet, den Stöpsel auf und verbindet Siederohr und Kühler. — Vf. führt Belegbestst. an. — Zu beziehen von F. HUGERSHOFF, Leipzig. (Z. f. physik. Ch. **53**. 693—96. 22/11. 1905. Marburg. Pharmaz.-chem. Inst.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Schreber, *Kraft, Gewicht, Masse, Stoff, Substanz.* Das von GAUSS eingeführte „absolute" Maßsystem gründet sich auf die Einheiten des Raumes, der Zeit und der Masse (von 1 ccm W.). Dieses System ist unzweckmäßig, weil der Begriff der M. uns nicht unmittelbar gegeben ist, wie dies beim Kraftbegriff der Fall ist. Es ist daher vernünftiger, mit GALILAEI die Kraft als Fundament zu wählen und als Einheit der Kraft diejenige zu definieren, welche 2 Wasserkugeln von 1 ccm aufeinander ausüben, wenn sie sich gerade berühren. Nach NEWTONs Vornamen soll diese Kraft als *Js* bezeichnet werden, die Einheit der M. ist dann die M. derjenigen Wasserkugel, welche auf eine ihr gleiche Kugel die Einheit der Kraft bei Berührung der Oberflächen ausübt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 52—54. [Breslau. 20/9. 1904.*] Greifswald.) SACKUR.

Gabriel Bertrand und **Jean Lecarme**, *Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes.* (Ann. Chim. Phys. [8] **7**. 279—88. — C. **1905**. II. 666.) MEUSSER.

H. Stadelmann, *Umwandlung amorpher Materie in gestaltete.* Erzeugt man durch Eintauchen eines Kohle- und eines Metallstabes in eine Metallsalzlsg. einen elektrischen Strom, und gibt man zur Lsg. gewisse anorganische Zusätze, wie z. B. *Uranylnitrat*, so entstehen an der Kohle eigenartig geformte Gebilde, welche durchaus die Form organisierter Wesen zu haben scheinen. Obwohl die Lsg. keinen Farbstoff enthält, zeigen ganz frische Präparate ein äußerst prächtiges Farbenspiel; sie sind gelb, rot, blau, violett, orange in allerlei Nuancen. Es tritt ein deutliches Wachstum in Erscheinung, welches mehrere Tage andauert und in 3 verschiedene Stadien zerfällt. Die Versuche wurden mehrere 100mal mit demselben Ergebnis wiederholt. Unter dem Mikroskop sieht man ebenfalls eine scheinbar organisierte Struktur. Die geschilderten Erscheinungen werden demonstriert. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 262—64. [Breslau. 20/9. 1904.*] Würzburg.) SACKUR.

Fréd. Wallerant, *Über feste Lösungen.* Nach VAN'T HOFF muß man annehmen, daß die isomorphen Mischungen aus der Auflösung des einen Körpers im anderen hervorgehen, daß also die Lösungsgesetze auf diese Mischungen angewendet werden können. Diese Annahme bestätigende Unterss. fehlten, ja BODLÄNDERs Nachweis von aus isomorphen Mischungen bestehenden konzentrischen Zonen in Kristallen eruptiver Gesteine schien gegen jene Annahme zu sprechen, da die Zonen verschwinden müßten, wenn in den Kristallen Diffusion vor sich ginge. Vf. ist nun in der Lage, einen Fall von stattgehabter Diffusion und weiter von Kristallisation in fester M. anzugeben. Mischt man Ammoniumnitrat, und zwar 80—93 von 100 Teilen mit Kaliumnitrat im h. Schmelzfluß, so erhält man bei mehr als 104° ein Konglomerat, bestehend aus dem Kaliumnitrat isomorphen Kristallen mit 80% Ammoniumnitrat und quadratischen Kristallen mit 93% Ammoniumnitrat. Bei 104° wird die Kristallisation undeutlich, und allmählich bilden sich vollkommen homogene, monokline Partien auf Kosten mehrerer sowohl quadratischer wie rhombischer Kristalle aus. Es findet also Zerstörung zweier Kristallgebäude, Diffusion

ist nicht zu vergessen, daſs diese Phänomene sich zeigen, wenn der Kristallboden, also das Unterscheidungsmerkmal von der Lsg. verschwindet. Es erhebt sich also die Frage, ob durch das Experiment die eingangs besprochene Annahme wirklich eine Stütze findet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 100—1. [8/1.*].) HAZARD.

Albert Löb, *Elektrolytische Untersuchungen mit symmetrischem und unsymmetrischem Wechselstrom.* Kupfer wird in KCN-Lsg. anodisch aufgelöst, kathodisch jedoch nicht abgeschieden; durch Wechselstrom wird es daher aufgelöst, wenn die Wechselzahl nicht eine gewisse Grenze überschreitet. Diese Erscheinung war schon von LE BLANC und SCHICK (Z. f. physik. Ch. **46**. 223; C. **1904**. I. 624) untersucht u. von den genannten Forschern zur Berechnung der Komplexbildungsgeschwindigkeit benutzt worden. Der Vf. fand, daſs in 1-n. KCN bei einer Stromdichte von 4,6 Amp./qdm die B. des Komplexes nach $^1/_{60000}$ Min., in 4-n. KCN bei 10 Amp./qdm nach $^1/_{80000}$ Min. noch nicht begonnen hat. Unter Umständen ergaben jedoch die Anoden eine viel geringere Auflösung als gewöhnlich, d. h. das Cu verhielt sich *passiv*. Der Elektrodenverlust ist um so gröſser, je mehr Kanten und Ecken die Elektrodenoberfläche besitzt, ferner je gröſser die Stromdichte u. die Konzentration des Elektrolyten, und je geringer die Wechselzahl ist. Ähnlich verhält sich Zn, u. zwar wird von kristallinem Zn am meisten gel., von geschmirgeltem weniger u. von amalgamiertem am wenigsten. Ni und Fe verhalten sich bei hohen Stromdichten in KCN bei Gleichstrom passiv, d. h. sie werden nicht entsprechend dem FARADAYschen Gesetz gel. Wechselstromverss. mit so geringer Stromdichte, die bei Gleichstrom keine Passivität erzeugt, zeigen wiederum um so stärkere Auflösung, je rauher die Oberfläche ist. Die entsprechenden Kurven (Wechselzahl Abszisse, % Auflösung Ordinate) fallen stetig mit steigender Frequenz. Bei höherer, passivierender Stromdichte wächst jedoch die Auflösung bis zu einem Maximum, um dann stetig abzunehmen. Offenbar wirkt Wechselstrom aktivierend u. begünstigt daher zunächst die Auflösung. Ähnlich wie Ni verhält sich auch Fe.

Pb löst sich in H_2SO_4 durch Wechselstrom unter B. von unl. $PtSO_4$ auf, und gleichzeitig entwickelt die entgegengesetzte Komponente Wasserstoff. Mit steigender Wechselzahl nimmt sowohl die Auflösung des Pb, wie die Entw. des H_2 ab. Bei sehr langsamem Wechselstrom ($<$ 2000 Wechsel in der Min.) wird die Pb-Auflösung ebenfalls geringer, und die Erscheinungen sind schlecht reproduzierbar. Die Ursache hierfür scheint nicht in einer Passivität des Pb zu bestehen, wie sie RUER (Z. f. physik. Ch. **44**. 81; C. **1903**. I. 917) angenommen hat, sondern in der reichlichen B. von $PbSO_4$, welches an der Elektrode haften bleibt und sie vor weiterem Angriff zum Teil schützt.

Wie schon ausgeführt, verhält sich auch Cu unter Umständen bei der anodischen Auflösung in 1-n. KCN passiv; die Ursache dieser Erscheinung konnte nicht aufgeklärt werden. Eine Oxydschicht scheint nicht vorzuliegen, auch die Auffassung von MUTHMANN und FRAUNBERGER genügt für diesen Fall nicht.

Die Hauptergebnisse der Verss. mit unsymmetrischem Wechselstrom sind bereits früher mitgeteilt worden (Z. f. Elektroch. **11**. 705; C. **1905**. II. 1619). Die Theorie verlangt, daſs die Gewichtszunahme der einen Elektrode der Gewichtsabnahme der anderen entspricht. In genügend konz. $CuSO_4$-Lsg. ist dies auch der Fall, in nur 1-n. Lsg. scheinen sich jedoch die $H^{\cdot}$-Ionen infolge Verarmung der Elektrodenlsg. an $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen an der Elektrolyse zu beteiligen. In 4-n. KCN-Lsg. unterscheiden sich die Gewichtsänderungen der beiden Cu-Elektroden um etwa 50%, und die Summe des Gewichtsverlustes ist etwa gleich dem Betrage der Auflösung, die durch symmetrischen Wechselstrom in KCN erzielt wird. Bei Verwendung von passivem Cu

besitzt auffallenderweise die Elektrode, welche vorzugsweise Kathode ist, einen höheren Grad von Passivität als die Anode, obwohl an ihr lebhaft H_2 entwickelt wird. Kathodische Behandlung aktiviert also nicht immer, wie früher angenommen wurde. Die Auflösung von Pb zu $PbSO_4$ steht mit der oben entwickelten Theorie im Einklang, während am Fe der Anodenverlust geringer ist als der Kathodenverlust. Diese Tatsache deutet auf wirkliche Passivität des Fe hin. *Kadmiumsulfid* kann man durch unsymmetrischen Wechselstrom selbst bei 20000 Wechseln pro Min. noch mit einer Ausbeute von 48,8 % darstellen.

Diejenigen Metalle, welche aus ihrer cyankalischen Lsg. durch Gleichstrom abgeschieden werden, werden auch durch H_2S gefällt, nämlich Ag, Cd, Hg; dagegen werden Zn, Cu, Ni, Fe, Co nicht gefällt. Die Atomgewichte der letzteren Gruppe liegen sämtlich unter 105; Pd mit dem Atomgewicht 106 wird erst nach einigen Stunden gefällt, es steht also offenbar in der Mitte zwischen beiden Gruppen. (Z. f. Elektroch. **12**. 79—90. 2/2. Karlsruhe. Inst. f. physik. und Elektrochem., Techn. Hochschule.) SACKUR.

F. Haber und **L. Bruner**, *Nachtrag zu der Arbeit: Das Kohlenelement, eine Knallgaskette.* (Z. f. Elektroch. **10**. 697; C. **1904**. II. 1091.) Die Vff. hatten gezeigt, daſs das Kohlenelement Fe—NaOH—C eine Knallgaskette ist. Sie hatten die EMK. dieser Kette zwischen 312 und 532° bestimmt und die gefundenen Werte mit denen verglichen, die man mit der Gleichung: $A = Q + T \cdot \frac{dA}{dT}$ berechnen kann. Der Berechnung wurde der BOSEsche Wert für die Knallgaskette bei 25° und die spezifischen Wärmen nach LE CHATELIER u. MALLARD zugrunde gelegt. Der Vergleich ergab keine Übereinstimmung, daher hatten die Vff. den BOSEschen Wert angezweifelt. Inzwischen ist derselbe auch von NERNST und v. WARTENBERG (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905**. 35; C. **1905**. II. 290) durch einen höheren ersetzt worden. Benutzt man den von diesen Forschern angegebenen und die von HOLBORN und AUSTIN u. LANGER bestimmten Werte für die spezifischen Wärmen von H_2 und O_2, so erhält man eine andere Gleichung für die Reaktionsenergie der Wasserstoff-Sauerstoff-Vereinigung. Ferner kann man eine solche berechnen aus der bekannten Reaktionsenergie der Wassergasreaktion u. den Werten für die CO_2-Dissociation, die übereinstimmend von NERNST und v. WARTENBERG (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1905**. 64; C. **1905**. II. 314) und HABER u. MOSER (Z. f. Elektroch. **11**. 593; C. **1905**. II. 1003) erhalten wurden. Vergleicht man die hieraus berechneten mit den seinerzeit von den Vff. gefundenen Werten, so erhält man folgende Tabelle:

	Volt gefunden	Volt berechnet	Differenz
312°	1,24	1,17	+ 0,07
360°	1,20	1,16	+ 0,07
412°	1,15	1,15	± 0,00
472°	1,07	1,14	— 0,07
532°	1,03	1,13	— 0,10

Zur Berechnung des Wasserdampfdruckes war angenommen worden, daſs der Wasserdampfdruck über der Schmelze mit dem Partialdruck von bei 25° dampfgesättigter Luft zusammenfällt. Die Differenzen zeigen, daſs wir bei der Temperatur unter 400° der Schmelze den Charakter eines Trockenmittels beilegen müssen. Es ist möglich, daſs die Differenzen oberhalb 400° auf die Schwierigkeit der experimentellen Best. der EMK. zurückzuführen sind. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange. (Z. f. Elektroch. **12**. 78—79. 2/2. [8/1.*] Karlsruhe und Krakau.) SACKUR.

P. Walden, *Zusammenhang zwischen der inneren Reibung und Ionengeschwindig-*

keit, bezw. Diffusionsgeschwindigkeit. Wie Vf. gezeigt hat, wandern die Ionen Cl′, Br′ und J′ nicht nur in W., sondern auch in nichtwss. Lsgg. gleich rasch. Der absolute Wert der Wanderungsgeschwindigkeit variiert bei den einzelnen Lösungsmitteln sehr stark. Zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung besteht die Beziehung $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty =$ konst.; das Prod. dieser Grenzwerte ist eine von Temperatur u. Lösungsmittel unabhängige, für jedes Salz spezifische Konstante. Hieraus kann gefolgert werden, daſs ganz allgemein die Ionen mit den Ionisierungsmitteln assoziiert sind (S. 536). Nach EULER ist der Diffusionskoeffizient eines Stoffes in jedem Lösungsmittel umgekehrt proportional der Wurzel aus seinem Mol.-Gew. (Z. f. physik. Ch. **25**. 536; C. **98**. I. 176). Multipliziert man den Proportionalitätsfaktor mit der inneren Reibung des Salzes in dem betreffenden Lösungsmittel, so erhält man wiederum eine vom Lösungsmittel unabhängige Konstante, also D. $\eta \cdot \sqrt{M} =$ konst. Für die 3 Halogene ist diese Konstante = 0,146, obwohl D. $\sqrt{M}$ zwischen 10,1 und 40,8 schwankt. (Z. f. Elektrochem. **12**. 77—78. 2/2. [6/1.] Riga. Polytechnikum.) SACKUR.

N. Lemcke, *Elektrisches Leitvermögen und innere Reibung.* Vf. hatte mit L. PISSARSHEWSKI (Z. f. physik. Ch. **52**. 479; C. **1905**. II. 592) beobachtet, daſs beim Verdünnen der Lsgg. des NaCl in 10%igem Glycerin von $v =$ 16 bis $v =$ 1024 die innere Reibung (η) derselben steigt und fällt abwechselnd. Dieselben Erscheinungen wiederholten sich ebenfalls beim Verdünnen der Lsgg. des KCl in 9,87%igem Glycerin. Aufserdem findet Vf., daſs das Prod. der maximalen Leitfähigkeit (μ_∞) mit der inneren Reibung des reinen Lösungsmittels (μ_x) für wss. und 9,87%ige Glycerinlsgg. des KCl und KBr eine konstante, von der Natur des Lösungsmittels unabhängige, Gröfse darstellt, nämlich: $k = \mu_\infty \cdot \eta_\infty =$ 1. ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1134—38. 29/1. Dorpat. Chem. Univ.-Lab. v. ZAWIDZKI.

A. Schmidt, *Das leichteste Gas.* Das Prinzip der Energiekonservierung durch die Gravitation führt auf das Postulat eines Weltraumgases von ganz kleinem Mol.-Gew. und enormer Wärmeleitfähigkeit; Vf. nimmt es als einatomig an. Das Mol.-Gew. berechnet Vf. auf Grund von gaskinetischen Formeln auf ca. 0,0004 bis 0,0005. Die Werte stimmen etwa mit den von WIECHERT für das Mol.-Gew. der Elektronen angegebenen Zahlen. (Physikalische Ztschr. **7**. 97—98. 1/2. 1906. [21/12. 1905.].) W. A. ROTH-Berlin.

A. Köhler, *Mikroskopische Einrichtung für ultraviolettes Licht* ($\lambda = 275 \mu\mu$) *und damit angestellte Untersuchungen organischer Gewebe.* Die einfache Theorie der mikroskopischen Abbildung nach den Gesetzen der geometrischen Optik ist nicht richtig, sobald es sich um die Sichtbarmachung von Teilchen handelt, deren Abmessungen nicht groſs gegen die Wellenlänge des Lichtes sind. Dann muſs die Abbildung als eine Beugungserscheinung betrachtet werden. Wie HELMHOLTZ u. ABBE gezeigt haben, findet eine objektähnliche Abbildung eine untere Grenze, wenn die Objektgröfse ein Bruchteil der Wellenlänge beträgt. Das Gebiet der objektähnlichen Wiedergabe kann daher erweitert werden, wenn man kurze Wellenlängen benutzt. Da die Wellenlänge der Fortpflanzungsgeschwindigkeit proportional ist, benutzt man zweckmäſsig Medien, in denen die Lichtgeschwindigkeit klein ist, d. h. solche, die einen hohen Brechungsindex besitzen. Diesen Zweck erfüllen die sogenannten Immersionsobjektive. Dasselbe Ziel erreicht man durch Verwendung violetten oder besser ultravioletten Lichtes. Da dieses dem Auge nicht mehr sichtbar ist, so muſs das Mikroskop mit einer mikrophotographischen Kamera ausgerüstet sein. Als Lichtquelle dient ein zwischen Cd oder Mg überspringender Funken; die

Strahlen werden durch ein System von Linsen und Prismen aus Bergkristall zerlegt und die Wellenlänge 275 $\mu\mu$ durch eine Irisblende abgesondert. Zum Beobachten u. Einstellen hat Vf. einen „Sucher" konstruiert, nämlich einen Schirm aus fluoreszierendem Glase. Das auf ihm entworfene Bild wird von dem Beobachter mit einer starken Linse betrachtet. Die Verwendung des ultravioletten Lichtes zur Mikroskopie gewährt noch einen zweiten Vorteil. Zahlreiche Stoffe, wie z. B. die Zellen der Epidermis, erweisen sich als fast undurchlässig, so daſs ohne weiteres in den Präparaten Differenzierungen sichtbar werden; die man sonst nur durch künstliche Färbung hervorrufen kann. Viele Gewebe senden auch bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein intensives Fluoreszenzlicht aus, das unter Umständen zu ihrer Charakterisierung dienen kann. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 29—33. [20/9.* 1904]. Vortr. 76. Versamml. deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Breslau. Jena.) SACKUR.

O. Lummer u. **E. Pringsheim**, *Über das Emissionsvermögen des Auerstrumpfes.* Kritik der Veröffentlichungen von RUBENS (S. 6 und 309.) Den dort angegebenen Werten des Emissionsvermögens kommt keine reale Bedeutung zu, da RUBENS einen circulus vitiosus beschreibt. Die Temperaturbest. setzt die Kenntnis des Emissionsvermögens voraus. Die Vff. setzen die strahlungstheoretischen Grundlagen der optischen Temperaturmessung auseinander. Das optische Pyrometer gibt nicht die wahre Temperatur des strahlenden Körpers an, sondern die Temperatur eines „schwarzen" Körpers, dessen Helligkeit an der betreffenden Stelle im Spektrum die gleiche ist wie die der untersuchten Strahlung. Gleichsetzung der „schwarzen" und der wahren Temperatur involviert also die Annahme, daſs der untersuchte Körper das Emissionsvermögen Eins hat. Im sichtbaren Gebiet ist diese Voraussetzung meist nahezu erfüllt. Die wahre und die „schwarze" Temperatur des Pt differieren bei 1100° absol. nur um 45°, bei 1850° absol. nur um 100°. Kennt man das Emissionsvermögen des Körpers nicht, wie beim Auerstrumpf, so kann man nicht wissen, um wie viel die wahre Temperatur höher liegt als die „schwarze".

Es bleibt bestehen, daſs die Strahlung des Auerstrumpfes sehr selektiv und besonders im äuſsersten Ultrarot sehr groſs ist. (Physikalische Ztschr. **7**. 89—92. 1/2. 1906. [Dez. 1905.] Breslau. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

N. Hesehus, *Über die Lichtempfindlichkeit des Selens. Fünfte Mitteilung.* (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. phys. Teil; C. **1904**. I. 631.) In den früheren Mitteilungen hatte Vf. die zuerst von W. SIEMENS aufgestellte Hypothese der allotropischen Dissociation des Selens weiter entwickelt und auch experimentell geprüft. Nach derselben soll unter dem Einflusse des Lichts und der Wärme das schlechtleitende, kristallinische Selen in gut leitendes, metallisches verwandelt werden. Die elektrische Leitfähigkeit dieses letzteren wird der Anwesenheit freier Ionen zugeschrieben, deren Zahl unter dem Einflusse des Lichts schnell zunimmt. Auf Grund dieser Hypothese entwickelte Vf. folgende analytische Beziehung: $i = a(b^m - 1)$ zwischen der Intensität des Lichts (i) und der relativen Änderung $\left(m = \frac{C - C_o}{C}\right)$ der elektrischen Leitfähigkeit (C) des Selens, deren Richtigkeit er vom neuen an den Experimentaldaten von E. RUHMER (Physikalische Ztschr. **3**. 468), A. PFUND (Philos. Mag. [6] **7**. 26; C. **1904**. I. 338) und G. BERDT (Physikalische Ztschr. **5**. 121; C. **1904**. I. 915) prüft. Sowohl obige Beziehung, wie auch andere theoretische Konsequenzen der Hypothese der allotropischen Dissoziation

des Selens werden durch die Ergebnisse der genannten Unterss. bestätigt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. Phys. Teil. 221—32. 29/1. Petersburg. Technolog. Inst.) V. ZAWIDZKI

F. Bodroux, *Rasche Darstellung von Jodwasserstofflösungen.* In eine Suspension von 60 g BaO_2 in 100 g w. W. trägt man in Portionen von 4—5 g 50 g Jod ein, filtriert nach eingetretener Entfärbung und wäscht den Kolben und BaO_2-Überschuſs mit etwas W., im ganzen etwa 80 g, nach. In dieser nach der Gleichung: $BaO_2 + J_2 = BaJ_2 + O_2$ erhaltenen BaJ_2-Lsg. löst man weitere 50 g Jod, entfärbt die Lsg. durch Einleiten von SO_2, filtriert und konz. die nach der Gleichung:

$$BaJ_2 + J_2 + SO_2 + 2H_2O = BaSO_4 + 4HJ$$

erhaltene HJ-Lsg. durch Dest. Unter den oben angeführten Versuchsbedingungen erhält man innerhalb 3 Stunden 140 g wss. HJ vom Kp. 127°, D. 1,67. Ohne Dest. läſst sich eine solche Konzentration nicht erreichen, da konzentriertere Jodjodbariumlsgg. nicht n. reagieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 279—80. [29/1.*] DÜSTERBEHN.

F. Raschig, *Neue Sulfosäuren des Hydroxylamins.* (Vorläufige Mitteilung.) Von Hydroxylamin sind bis jetzt die Mono-, Di- und Trisulfosäure, sämtlich in Form ihrer K-Salze bekannt (FREMY, LIEBIGs Ann. **56**. 315; RASCHIG, LIEBIGs Ann. **241**. 181; C. **87**. 1367; HAGA, J. Chem. Soc. London **85**. 78; C. **1904**. I. 708). Entgegen der früheren Annahme des Vf. zeigte sich jetzt, daſs gerade die am O gebundene Sulfogruppe dem Einfluſs des W. und der S. am längsten widersteht, so daſs zuerst die beiden am N gebundenen Sulfogruppen sich nacheinander abtrennen. Es scheidet sich daher *hydroxylaminisodisulfosaures Kalium*, $KO \cdot O_2S \cdot OH \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK$, ab, wenn man trisulfosaures Salz im doppelten Gewicht h. W. löst, einige Tropfen HCl hinzugibt und langsam erkalten läſst; harte, in k. W. swl. Kristalle, wird in lauwarmer, wss. Lsg. durch PbO_2 nicht gefärbt; unterscheidet sich vom trisulfosauren Salz auſser durch den N-Gehalt darin, daſs es bei 100° beständig ist. — Durch konz. KOH wird der Imidwasserstoff durch K ersetzt unter B. des basischen Salzes $KO \cdot O_2S \diagdown_{K} \diagup N \cdot O \cdot SO_2K + H_2O$. Das isodisulfosaure Salz ist in sd. W., selbst bei Zugabe von wenig HCl, zl. und fast unverändert l., bei gröſseren Säuremengen tritt aber Hydrolyse ein, es spaltet sich zunächst die am N gebundene Sulfogruppe ab, und es entsteht *Hydroxylaminisomonosulfosäure* (identisch mit dem *Amid der Caroschen Säure*, isomer zur FREMYschen Monosulfosäure), $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot NH_2$. Dieses Amid spaltet sich unter dem Einfluſs von starker HCl weiter in NH_2OH u. H_2SO_4; ist aber KJ anwesend, so spaltet es sich in NH_3 und CAROsche S., welche sich mit dem HJ in J u. H_2SO_4 umsetzt. Die gleichen Endprodd. erhält man auch direkt bei Hydrolyse des hydroxylaminisodisulfosauren Kaliums bei Ggw. von KJ.

$$HO_2S \cdot NH \cdot O \cdot SO_2H + 2HJ + H_2O = NH_3 + 2H_2SO_4 + 2J.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 245—48. 27/1. [2/1.] Ludwigshafen.) BLOCH

Fréd. Wallerant, *Über die Mischkristalle von Alkalinitraten.* Die Nitrate von Ammonium und Rubidium kristallisieren in allen Mischungsverhältnissen, bilden aber dabei physikalisch drei scharf gesonderte Gruppen: 1. solche, die mit dem reinen Rubidiumnitrat, 2. solche, die mit dem Ammoniumnitrat isomorph sind, 3. solche, die völligen Isomorphismus mit dem Thalliumnitrat aufweisen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1045—46 u. 1268—70; C. **1905**. I. 1610 u. II. 77). — Bei gewöhnlicher Temperatur bilden die Nitrate von Kalium und Ammonium gleichfalls drei Arten von Mischkristallen: 1. isomorphe mit KNO_3, 2. monokline, 3. isomorphe mit $(NH_4)NO_3$. Durch wachsenden KNO_3-Zusatz werden die erst

licher Temperatur sind nur die Nitrate von Rb und Cs isomorph, alle anderen sind es nur bei höheren Temperaturen, und zwar im allgemeinen nur innerhalb bestimmter Intervalle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 168—69. [15/1.*].) HAZARD.

L. Doermer, *Über einige Eigenschaften des elektrolytischen Calciums.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. erhielt, als er auf elektrolytisches Calcium von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld mit dem Hammer schlug, ziemlich kräftige Explosionen unter lebhaftem Aufleuchten u. Umherfliegen verbrennender Calciumkugeln. Die Explosionen, die bei der technischen Verwendung des Ca vielleicht Gefahren bedingen könnten, traten sowohl bei stangenförmigem Metall als auch beim Calciumgries auf, scheinen aber sehr viel weniger lebhaft zu sein, wenn man von Rost und Fe_2O_3 möglichst freie Werkzeuge benutzt. Ursache der Explosivität ist vielleicht auch der Gehalt des Grieses an Fe (vgl. GOODWIN, Proceed. Americ. Philos. Soc. **43**. 381; C. **1905**. II. 1154. 1776) oder an H. Letzterer wird unterhalb Rotglut frei, wird jedoch beim weiteren Erhitzen bis zur schwachen Rotglut schnell wieder aufgenommen.

Entzündet man ein Häufchen des Grieses an einer Stelle, so verbrennt er entweder unter lebhafter Weißglut und B. von gebranntem Kalk, oder die ganze M. verglimmt unter B. von metallischem Ca und flüchtigen Ca-Verbb. Nimmt man die Entzündung in einem Tiegel vor, so erhält man einen Calciumregulus, der nach der Abkühlung gegen feuchte Luft u. W. viel widerstandsfähiger ist, als das gewöhnliche, stangenförmige Ca. Während letzteres hackigen Bruch u. einige Zähigkeit besitzt, zeigt das umgeschmolzene Ca größere Härte, feinkörnig-kristallinischen Bruch und größere Sprödigkeit, sowie eine mehr gelbliche Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 211—14. 27/1. [15/1.*] Hamburg. Oberrealschule v. d. Holstentore.) HAHN.

L. Ouvrard, *Untersuchungen über die halogenhaltigen Verbindungen des Barium- und Strontiumborats.* (Vgl. S. 319.) Schmilzt man bei Luftabschluß und unter Ausschluß von Wasserdampf ein Gemisch von Borsäureanhydrid und $SrCl_2$ zusammen, so kristallisieren beim Erkalten feine, optisch-aktive Nadeln von der Zus. $5B_2O_3 \cdot 3SrO \cdot SrCl_2$, wenig empfindlich selbst gegen h. W., beständig gegen verd. Essigsäure, aus. Setzt man dem Gemisch von B_2O_3 u. $SrCl_2$ nicht mehr als 1 Mol. SrO pro Mol. B_2O_3 zu, so entsteht das gleiche Prod. in Form langer Prismen. Steigt die SrO-Menge, so bilden sich Blättchen von der Zus. $B_2O_3 \cdot SrO$, unbeständig gegen W., ll. in verd. Essigsäure, die man nur mit Hilfe eines Kunstgriffes in einigermaßen reiner Form erhalten kann. Dieser Kunstgriff besteht darin, daß man das Reaktionsprod. in einem mit W. völlig gefüllten Gefäß suspendiert, dessen Boden mit einer genügend hohen Schicht von Glycerin bedeckt ist. Die vom $SrCl_2$-Überschuß befreiten Kristalle sinken zu Boden und werden durch das Glycerin vor weiterer Einw. des W. geschützt; man wäscht sie rasch mit k. W. ab und trocknet sie bei Luftabschluß. Bleiben diese Blättchen längere Zeit mit W. in Berührung, so verwandeln sie sich in voluminöse, an der Luft matt werdende Prismen des Hydrats $B_2O_3 \cdot SrO \cdot 2H_2O$. Erhöht man die SrO-Menge auf 3 Mol., so kann man mit Hilfe von Glycerin das Salz $B_2O_3 \cdot 2SrO$, Prismen, ll. in den SS., isolieren, welches durch W. in das Hydrat $B_2O_3 \cdot SrO \cdot 4H_2O$ verwandelt wird. — Ersetzt man in den obigen Verss. das $SrCl_2$ durch $SrBr_2$, so erhält man die analogen Salze $5B_2O_3 \cdot 3SrO \cdot SrBr_2$, $B_2O_3 \cdot SrO$ und $B_2O_3 \cdot 2SrO$ mit den korrespondierenden Hydraten. — SrJ_2 bildet unter den gleichen Bedingungen kein jodidhaltiges Salz, sondern nur das Mono- und Distrontiumborat.

In analoger Weise entstehen aus B_2O_3, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2 und BaO die Salze

$5B_2O_3 \cdot 3BaO \cdot BaCl_2$, $5B_2O_3 \cdot 3BaO \cdot BaBr_2$, $B_2O_3 \cdot BaO$, $B_2O_3 \cdot 2BaO$ mit den Hydraten $B_2O_3 \cdot BaO \cdot 2H_2O$ und $B_2O_3 \cdot BaO \cdot 4H_2O$. Das Salz $5B_2O_3 \cdot 3BaO \cdot BaCl_2$ bildet feine Nadeln, ll. in den SS., beständig gegen W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142 281—83. [29/1.*].) DÜSTERBEHN.

R. Lucas, *Zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Tone.* Wie Vf. früher (Z. f. physik. Ch. **52**. 327—42; C. **1905**. II. 428) dargetan hat, daſs die Feuerschwindung an den amorphen Zustand gebunden ist, so macht er in der vorliegenden Arbeit wahrscheinlich, daſs die Plastizität der Tone auf der Ggw. einer quellbaren, also amorphen Substanz beruht, deren Existenz schon von SCHLÖSING nachgewiesen worden ist. Dieser kolloidale Ton erklärt die bei der Entwässerung auftretende Schwindungsgrenze (den Umschlagspunkt der Kolloide), das Festhalten der Form nach stattgefundener Entwässerung, die nachweisbare Kontraktion bei Wasseraufnahme (Volumen geringer als das ursprüngliche plus dem aufgenommenen W.). Von dieser Auffassung aus, sowie aus dem Prinzip des „beweglichen Gleichgewichts“ ergibt sich, daſs mit steigender Temperatur der Quellungsgrad abnehmen muſs, und schlieſslich erklärt sich daraus der Unterschied zwischen fetten und mageren Tonen: erstere sind reich an quellbarer Substanz, letztere an kristallinen Teilen, deren Vorhandensein ja vielerorts nachgewiesen ist. (Centr.-Bl. f. Min. Geol. **1906**. 33—40. 15/1. Leipzig.) HAZARD.

Camille Matignon, *Die Sulfate der seltenen Metalle.* (Vgl. S. 325 und 454. Um die Eigenschaften der Sulfate der seltenen Metalle mit denjenigen der bekannteren Sulfate vergleichen zu können, bestimmte Vf. die Bildungswärme der ersteren aus S. und Oxyd. Zur Darst. von *reinem Lanthan-*, *Praseodym-*, *Neodym-* und *Samariumoxyd* ist es nötig, die Oxalate aus einer schwach salpetersauren Nitratlsg. abzuscheiden und sie zunächst im H-Strom zu glühen. Die *wasserfreien Sulfate* erhält man bequem durch allmähliches Erhitzen der Oxyde mit einem geringen Überschuſs von H_2SO_4 auf Dunkelrotglut; diese Sulfate sind zwischen 400 und 800° völlig beständig. — Aus der Lösungswärme der wasserfreien Salze in W. und derjenigen der Oxyde in verd. H_2SO_4 ergeben sich folgende Bildungswärmen:

$3H_2SO_4$ fest + La_2O_3 fest = $La_2(SO_4)_3$ fest + $3H_2O$ fest = +138,2 Kal.
$3H_2SO_4$ fest + Pr_2O_3 fest = $Pr_2(SO_4)_3$ fest + $3H_2O$ fest = +125,7 Kal.
$3H_2SO_4$ fest + Nd_2O_3 fest = $Nd_2(SO_4)_3$ fest + $3H_2O$ fest = +125,1 Kal.
$3H_2SO_4$ fest + Sm_2O_3 fest = $Sm_2(SO_4)_3$ fest + $3H_2O$ fest = +113,8 Kal.

Der basische Charakter der Oxyde nimmt vom La zum Sm ab; er wird geringer mit zunehmendem At.-Gew. des Metalls. In Bezug auf ihren basischen Charakter reihen sich die 4 Oxyde zwischen den Erdalkalioxyden und dem MgO ein und nähern sich dem PbO. Hinsichtlich der Beständigkeit der Sulfate gegen Hitze läſst sich ein Unterschied von 70—80° zwischen dem Lanthan- und Praseodymsulfat einerseits und dem Neodym- und Samariumsulfat andererseits erwarten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 276—78. [29/1.*].) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Rech, *Die Absorptionsspektra von Neodym- und Praseodymchlorid.* Die Angaben über die Zahl und Lage der Absorptionsspektren für Nd und Pr weichen voneinander nicht unerheblich ab. Deshalb nimmt Vf. diesbezügliche Verss. an reinsten von MUTHMANN überlassenem Material auf. Es wurden je jedes der Oxyde in 10 ccm HCl (d = 1,28) aufgelöst und Verdünnungen mit wachsenden Potenzen von 2 hergestellt, bis die letzten Andeutungen der am längsten erscheinenden Absorptionsstreifen eben verschwinden; auf diese Weise gelangt man

zu $^1/_{256}$ Normallsg. von Neodymchlorid und $^1/_{512}$ Normallsg. von Praseodymchlorid Als Absorptionsgefäfs diente ein 20 cm langes Glasrohr. Das ganze Spektrum wurde mit Hilfe zweier ROWLANDschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro Zoll photographiert. Als Lichtquelle wurde Zirkonlicht benutzt, dessen kontinuierliches Licht bis unterhalb 0,3 μ reicht, und 15—20 Min. lang exponiert. Bei der Aufnahme der brechbaren Teile des Spektrums wurde das Absorptionsgefäfs mit Quarzplatten, sonst mit Glasplatten verschlossen. Die Ausmessung der Absorptionsbanden ist schwierig, weil der Intensitätsabfall an den Rändern langsam stattfindet. Zur Verringerung der hierdurch entstehenden Fehlerquellen wurde jeder Film 4 mal gemessen und das Mittel gezogen. Die erhaltenen Resultate werden tabellarisch ausführlich wiedergegeben und ihre Abweichungen oder Übereinstimmung mit früheren Messungen diskutiert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **3**. 411—28. Jan. 1906. [10/12. 1905.] Bonn. Physik. Inst.) SACKUR.

E. Biron, *Untersuchung der Chlorostannate, $Me_2^{I}SnCl_6$ u. $Me^{II}SnCl_6$. III. Hydrolyse des Zinnchlorids.* (Forts. v. C. **1904**. II. 410; **1905**. I. 142.) Vf. untersuchte qualitativ (Verhalten gegen $SnCl_2$-Lsgg.) u. quantitativ (Messungen der elektrischen Leitfähigkeit) den zeitlichen Verlauf der Umwandlungen, die $SnCl_4$ in wss. Lsgg. erleidet. Diese Unterss., die eine Fortsetzung u. Ergänzung einerseits der Arbeiten von H. ROSE, LÖWENTHAL, R. LORENZ, L. VIGNON, ENGEL u. VAN BEMMELEN und KLOBBIE (Z. f. anorg. Ch. **23**. 111; C. **1900**. I. 648), andererseits der Studien von FOSTER (Phys. Review **9**. 41. 1899), F. KOHLRAUSCH (Z. f. physik. Ch. **33**. 273; C. **1900**. I. 1190) und W. KOWALEWSKI (Z. f. anorg. Ch. **23**. 1; C. **1900**. I. 503) bilden, u. über deren Einzelheiten im Original selbst nachzulesen ist, führten ihn zu folgenden Ergebnissen:

Während der Auflösung des $SnCl_4$ in W. findet eine momentan verlaufende Rk. statt, deren Wesen in Abspaltung des HCl besteht und die durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$SnCl_4 + (n+2)H_2O \rightleftharpoons SnO_2 \cdot nH_2O + 4HCl.$$

Sie ist unvollständig und führt zu Gleichgewichtszuständen, was schon daraus erfolgt, dafs konz. Lsgg. des $SnCl_4$ neben HCl, noch unzersetztes $SnCl_4$ enthalten, dessen Menge mit steigender Verdünnung rasch abnimmt. Auch kann diese Rk. durch überschüssiges HCl rückgängig gemacht werden. Gleichzeitig mit dieser ersten Rk. findet noch eine zweite statt, welche darin besteht, dafs die in der ersten in Freiheit gesetzte α-Zinnsäure, $SnO_2 \cdot nH_2O$, sich mit dem überschüssigen $SnCl_4$, unter B. sogenannter α-Oxychloride, verbindet:

$$SnCl_4 + mSnO_2 \cdot nH_2O = SnCl_4 \cdot mSnO_2 \cdot nH_2O.$$

In stark konz. Lsgg. (anfangend von ca. 50 Gew.-% $SnCl_4$) bleibt die Wrkg. des W. damit beschränkt. Dagegen in verd. Lsgg. und Lsgg. mittlerer Konz. schliefst sich an obige Rkk. eine langsam verlaufende Hydrolyse der gebildeten α-Oxychloride in sogen. β-Oxychloride, d. h. Verbb. der β-Zinnsäuren. Da diese β-Oxychloride ärmer an Cl sind, so verläuft die betreffende Umwandlung unter Abspaltung von HCl, — ihr Verlauf kann also mittels Leitfähigkeitsmessungen quantitativ verfolgt werden. Auf diese Weise hatte Vf. festgestellt, dafs dieser letzte hydrolytische Zerfall um so schneller verläuft, je verdünnter die betreffenden Lsgg. des $SnCl_4$ sind. Freier HCl verzögert diese Rk., u. durch einen genügenden Überschufs desselben kann sie sogar rückläufig gemacht werden, was sich an der zeitlichen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verfolgen läfst. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 963—93. 29/1. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

der LOWENTHALschen Rk. auf β-Zinnsäure (Gelbfärbung ihrer Lagg. durch $SnCl_2$-Lagg.) hatte Vf. festgestellt, daſs ebenso wie freier HCl auch die meisten Metallchoride die Hydrolysierungsgeschwindigkeit des $SnCl_4$ stark vermindern. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der betreffenden Lagg. gestatteten, das Fortschreiten dieser Hydrolyse mit der Zeit quantitativ zu verfolgen, und führten zu folgenden Ergebnissen: Die Hydrolysierungsgeschwindigkeit stark verd. Lagg. des $SnCl_4$ wird durch Ggw. von Metallchloriden kaum beeinfluſst. Diejenige mäſsig verd. Lagg. (bis 0,25-n.) wird bedeutend vermindert u. der 0,5—0,7-n. durch äquivalente Metallchloridmengen sogar konstant gemacht. Hieraus schlieſst Vf., daſs in diesen Lagg. das $SnCl_4$ mit den betreffenden Metallchloriden Chlorostannate nach der Gleichung: $SnCl_4 + 2Me^{I}Cl \rightleftharpoons Me_2^{I}SnCl_6$ bildet. Dadurch wird der gröſste Teil des $SnCl_4$ der hydrolytischen Einw. des W. entzogen und zugleich seine aktive Menge konstant erhalten. Da zugleich durch Anwesenheit des Chlorostannats die Geschwindigkeit der Hydrolysierung des freien $SnCl_4$ stark vermindert wird, so erlangt sie einen kleinen und konstanten Wert.

Verss., die mit 0,5 u. 0,7-n. Lagg. des $SnCl_4$ angestellt waren, denen äquivalente Mengen der Chloride des: Li_2, Na_2, K_2, $(NH_4)_2$, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Cu, Mn, Co und Ni zugesetzt wurden, ergaben, daſs mit Ausnahme des $ZnCl_2$ u. $CdCl_2$ alle übrigen Metallchloride fast in gleichem Maſse die Hydrolysierungsgeschwindigkeit des $SnCl_4$ verminderten. Die hierbei gemessenen konstanten Geschwindigkeiten der Leitfähigkeitszunahme dieser Lagg. betrachtet Vf. als ein Maſs der Verwandtschaft der betreffenden Metallchloride zu dem $SnCl_4$ und berechnet aus denselben folgende relative Affinitätskoeffizienten (k):

für:	$LiCl$	$NaCl$	KCl	NH_4Cl	$MgCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$
k =	1,00	0,62	0,48	0,59	0,80	0,16	0,06

für:	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$MnCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$
k =	0,71	0,75	0,80	0,62	0,80	0,76	0,48

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 994—1036. 29/1. Petersburg. Univ.-Laborat.)
v. ZAWIDZKI.

E. Biron, *Untersuchung der Chlorostannate, $Me_2^{I}SnCl_6$ u. $Me^{II}SnCl_6$. V. Verteilung des Zinnchlorids zwischen zwei Metallchloriden.* (Siehe vorsteh. Ref.) Die Schluſsfolgerungen, welche aus Leitfähigkeitsmessungen der wss. Lagg. der Chlorostannate auf die Verwandtschaft der entsprechenden Metallchloride zu dem $SnCl_4$ gezogen worden, unterwirft Vf. einer weiteren experimentellen Prüfung, indem er die Verteilung des $SnCl_4$ zwischen $CoCl_2$ und den Chloriden des Li, K u. Zn auf spektrophotometrischem Wege bestimmt. Diese Messungen, die auf der Verschiedenheit des Lichtabsorptionsvermögens des $CoCl_2$ u. $CoSnCl_6$ und der Proportionalität dieser Eigenschaft zu der Konzentration jener Verbb. basieren, ergaben folgende relative Affinitätskoeffizienten (k):

für:	$LiCl$	$CoCl_2$	KCl	$ZnCl_2$
k' photometrisch	1,00	0,92	0,36	0,18
k aus der Leitfähigkeit	1,00	0,80	0,48	0,16

welche mit denjenigen, aus der Geschwindigkeit der Leitfähigkeitszunahme berechneten (k), ziemlich gut übereinstimmen.

Demnach stellen die in der vorgehenden Abhandlung mitgeteilten Affinitätskoeffizienten ein wirkliches Maſs der Verwandtschaft der betreffenden Metallchloride zu dem $SnCl_4$. Diese Verwandtschaft scheint am schwächsten bei denjenigen Metall-

hloriden entwickelt zu sein, die selber komplexe Anionen bilden. Sonst aber cheint sie um so größer zu sein, je höhere Kristallhydrate das betreffende Metallhlorid bildet. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1036—63. 29/1. Petersburg. Univ.-aboratorium.) V. ZAWIDZKI.

O. Hönigschmid, *Über eine Thorium-Aluminium-Legierung.* (Vgl. S. 530.) Eine in hexagonalen, nadelförmigen Prismen kristallisierende Thorium-Aluminium-egierung von der Zus. $ThAl_3$ bildet sich, wenn man Al und Th im Vakuum bei oher Temperatur miteinander vereinigt oder das Thoriumkaliumdoppelfluorid, ezw. das Thoriumoxyd im elektrischen Ofen durch Al reduziert. Die durch Kalauge vom Al befreiten Kristalle besitzen Metallglanz und die Farbe des Al. Sie erbrennen in Fluor und Chlor, werden von Brom und Jod ohne Feuererscheinung ngegriffen, sind bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, oxydieren sich aber ei Rotglut und verbrennen dann mit lebhaftem Glanz. Die Mineralsäuren reagieren ämtlich mit der Legierung, die Alkalilaugen dagegen nicht. Schm. KOH, NaOH nd Alkalicarbonate oxydieren die Legierung unter Feuererscheinung. — Das l. c. eschriebene Thoriumsilicid enthält geringe Mengen dieser Legierung, von der es icht getrennt werden kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 280—81. [29/1.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

P. Petrenko-Kritschenko u. **A. Konschin**, *Über die Leichtigkeit der Bildung ringförmiger Verbindungen.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1127—34. 28/1. — C. **1905**. II. 1576.) LUTZ.

M. Konowalow, *Über die nitrierende Einwirkung von Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe gesättigten Charakters. XIII. Über die Nitrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei Isopropylgruppen und über die Produkte dieser Nitrierung.* Über die Nitrierung des einfachsten KW-stoffs dieser Reihe, des *Diisopropyls*, hat Vf. bereits früher (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**. 498) kurz berichtet. Bei der Fortsetzung der Arbeit wurde nicht synthetisch dargestelltes Diisopropyl benutzt, wie anfangs, sondern Benzin aus Amerika und Baku vom Kp. 55—60°. Neben anderen Prodd., über die noch berichtet werden soll, entsteht auch die tertiäre *Mononitroverbindung*, $(CH_3)_2C(NO_2)CH(CH_3)_2$, vom Kp. 168—169°; D^0_0. 0,9796 (aus russischem Bzn.); D^0_0. 0,9716 (aus amerikanischem Bzn.). Beide Präparate kristallisieren unter —20°.

Durch Sn und Salzsäure wurde die zweite Nitroverbindung in das *Amin*, $CH_3)_2C(NH_2)CH(CH_3)_2$, vom Kp_{751}. 104—105° übergeführt; D^0_0. 0,7683; D^{17}_0. 0,7514; n_D^{17} = 1,4096; es zieht aus der Luft gierig CO_2 an und bildet ein festes Carbonat. Das in Täfelchen kristallisierende Chlorhydrat ist in W. ll.; es wird in wss. Lsg. durch KNO_2 in das *Dimethylisopropylcarbinol*, $(CH_3)_2C(OH)(CH_3)_2$, übergeführt (vgl. PAWLOW, LIEBIGs Ann. **196**. 123). Durch die Identifizierung dieser Verb. konnte die Struktur des Amins und somit auch der Mononitroverb. vom Kp. 168—169° festgestellt werden. — Gleichzeitig mit der letzteren oder durch weiteres Nitrieren aus ihr selbst entsteht das ditertiäre Nitrodiisopropyl, $(CH_3)_2C(NO_2)\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$, vom F. 208°, welches in wss. oder alkoh. Alkalien unl., in Ä. und PAe. wl. ist.

Nitrierung des *Diisopropylmethans*. Diese wurde in Einschmelzröhren bei 110—115° mit HNO_3 der D. 1,11 vorgenommen; Zeitdauer der Verss. 12—25 Stdn. Ein kleiner Teil des Reaktionsprod. löste sich in Kalilauge, der größere nicht (77%). Dieser besteht aus tertiären Nitroverbb., hauptsächlich dem *Nitrodiisopropylmethan*,

$(CH_3)_2C(NO_2)CH_2CH(CH_3)_2$, vom Kp_{749}. 181—182°; D^0_0. 0,9559; D^{20}_0. 0,9309; n_D^{16} = 1,4235. Die Verb. hat einen angenehmen kampferartigen Geruch. Sie läßt sich durch Sn u. HCl fast quantitativ zum entsprechenden *Amin*, $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2CH(CH_3)_2$, vom Kp_{747}. 121—122°, D^{20}_0. 0,7549 und n_D^{20} = 1,4009 reduzieren. Das Chlorplatinat, $(C_7H_{15}NH_2HCl)_2PtCl_4$, hat den F. 240°; ll. in W. und A. — Neben der tertiären Mononitroverbindung entsteht auch das tertiäre *Dinitrodiisopropylmethan* $(CH_3)_2C(NO_2)CH_2C(NO_2)(CH_3)_2$, vom F. 81—82°; lange Prismen; ll. in Ä. und PAe. (Fortsetzung folgt.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1119—24. 28/1. 1906. [2/1. 1905.] Kiew. Lab. d. Polyt. Inst.) LUTZ

Wilhelm Traube und **Albert Schönewald**, *Über die Einwirkung von Sauerstoff auf aliphatische Amine bei Gegenwart von Kupfer*. Das Kupfer wird von wss. Lgg. primärer Amine, z. B. des Äthylamins, bei Zutritt von O rasch aufgenommen derart, daß der absorbierte O zur Hälfte an das Metall gebunden, zur anderen Hälfte zur Oxydation der Alkylgruppe des Amins zum Aldehyd verbraucht wird. Der N des Amins wird als NH_3 abgespalten und nicht weiter zu salpetriger Säure oxydiert; es entstehen so aus *Äthylamin Acetaldehyd* und NH_3, aus *Methylamin Formaldehyd* und NH_3, aus *Glykokoll* in NaOH *Glyoxylsäure* u. reichliche Mengen salpetriger S.; bei *Aldehydammoniak* findet nur geringe Oxydation des Metalles statt. — Über die experimentellen Einzelheiten und die Prüfung auf die erhaltenen und vermuteten Reaktionsprodd. sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 178—84. 27/1. 1906. [30/12. 1905.] Berlin. Pharmazeut. Inst. der Univ.) BLOCH

Harold Hibbert, *Darstellung von Trialkylstibinen, -arsinen und -phosphinen mittels Grignards Reaktion*. Bei der FRANKLAND-HOFMANNschen Methode zur Gewinnung von *Trialkylphosphinen*, *-arsinen* und *-stibinen* läßt sich das Zinkäthyl vorteilhaft durch *Grignards Reagens* ersetzen. Läßt man Antimon-, Arsen- und Phosphortrichlorid mit drei oder mehr Mol. der Magnesiumalkylverb. in äth. Lsg. reagieren, so bilden sich in einer Ausbeute bis zu 75% die Trialkylderivate. Es in einem CO_2-Strom abdestilliert werden. Vf. beschreibt spezieller die Darst. v. *Trimethylstibin*, *Trimethylarsin* und *Triäthylphosphin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 160—62. 27/1. 1906. [27/12. 1905.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER

William M. Dehn u. **Burton B. Wilcox**, *Sekundäre Arsine*. *Dimethylarsin* ist als erstes sekundäres Arsin von PALMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1[illegible] C. **94**. II. 80) durch Reduktion von Kakodylchlorid mittels platinierten Zn u. H. in alkoh. Lsg. dargestellt worden. Vff. zeigen zunächst, daß diese Verb. auch durch Reduktion des rohen Kakodyls, einem Gemisch von Kakodyl, Kakodyloxyd und Kakodylsäure (vergl. BAEYER, LIEBIGs Ann. **107**. 261), erhalten werden kann. Es stellt eine farblose, leicht bewegliche Fl. dar, die sich an der Luft oberhalb 0° aber nicht unterhalb 0° entzündet. Kp_{747}. 35,6°, Kp. bei 1,74 Atm. 55°, D^{20}_4. 1,21 Ist in jedem Verhältnis mit A., Ä., Chlf., CS_2, Bzl. mischbar. Seine physikalischen Eigenschaften und die meisten seiner chemischen Rkk. sind denen der primären aliphatischen Arsine (vergl. DEHN, Amer. Chem. J. **33**. 172; C. **1905** I. 798) sehr ähnlich, von denen es sich besonders durch seine größere Affinität zum Sauerstoff unterscheidet. Dimethylarsin reagiert mit großer Energie mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, deren Schwermetallsalzen, mit O, S, Oxyden, Sulfiden, Sauerstoffsäuren und -salzen. Von den Rkk. des Dimethylarsins mit organ. Verbb. wurden besonders die Rkk. mit Alkylhaloiden u. die Rkk. untersucht, bei denen Dimethylarsin einen reduzierenden Einfluß ausübt. Nur in wenigen Fällen ist der Reaktionsverlauf ein glatter. Die Rkk. der Arsine können in zwei allgemeine Klassen eingeteilt werden, u. zwar 1. in solche, bei denen Addition erfolgt, und 2. in solche

eingeschlossene Arsin wurde zusammen mit einem Glasstabe u. dem meis Kügelchen eingeschlossenen Reagens in Bombenrohre gebracht, die L CO_2 oder, falls Ä. als Medium angewandt wurde durch Abdestillation ei des Ä. verdrängt und das Rohr zugeschmolzen. Bei Explosionsgefahr wu vorsichtiges Bewegen des Glasstabes nur die Kapillare des das Arsin ent Kügelchens abgebrochen, so daſs das Arsin nur langsam aus dem Kügelch destilliert.

Zersetzung von Dimethylarsin beim Erhitzen. Wird Dimeth einem geschlossenen, bis auf 25 mm Druck evakuierten Rohr 2 Wochen direkten Sonnenlichte ausgesetzt und dann 1 Stde. lang auf 192° und 2 S auf 242° erhitzt, so treten scheinbar keine Veränderungen ein. Nach 1-s Erhitzen auf 335° entsteht ein As-artiger Spiegel u. gasförmige Prodd., unverändertem Arsin Methan oder ein Gemisch von Äthan u. H_2 enthal As-artige Substanz enthält C u. ist wahrscheinlich der von AUGER (C. r. des sciences **138**. 1707; C. **1904**. II. 415) beschriebene *polymere Meth* $(CH_3As)_X$.

Dimethylarsin u. O_2. Wirkt reiner oder atmosphärischer O_2 auf arsin ein, so treten entweder einzelne oder alle der folgenden Rkk. ein:

1. $6(CH_3)_2AsH + 3O_2 = 2(CH_3As)_4 \cdot As_2O_3 + 2C_2H_6 + 3H_2O$
2. $4(CH_3)_2AsH + O_2 = 4(CH_3As)_X + 2C_2H_6 + 2H_2O$.
3. $4(CH_3)_2AsH + O_2 = As_4 + 4C_2H_6 + 2H_2O$.
4. $2(CH_3)_2AsH + 9O_2 = As_2O_3 + 4CO_2 + 7H_2O$.
5. $4(CH_3)_2AsH + O_2 = 2[(CH_3)_2As]_2 + 2H_2O$.
6. $2(CH_3)_2AsH + O_2 = [(CH_3)_2As]_2O + H_2O$.
7. $(CH_3)_2AsH + O_2 = (CH_3)_2AsO_2H$.

Während AsH_3 sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit O_2 verbi dies die primären Arsine, aber nicht wie sekundäre u. tertiäre Arsine un taner Entzündung. Die Affinität der Arsine zum O_2 steigt auger lich mit der Zahl der eingeführten Alkylgruppen. Aufser dem wurden alle der obigen Oxydationsprodd. des Dimethylarsins isoliert. D scheinlich auch das spontan entzündliche Kakodyl bei Einw. von verd. schwachen Oxydationsmitteln auf das gasförmige Arsin gebildet wird, e daraus, daſs es häufig bei Anwendung fl. Oxydationsmittel gefunden wu Auftreten der obigen 7 Oxydationsrkk. wurde auch durch gasometrisc nachgewiesen.

Dimethylarsin und Halogene. Wirkt etwas mehr als die äquim Menge Br_2 auf Dimethylarsin ein, so entsteht neben gasförmigen Prodd., u. H_2 enthalten, als Hauptprod. der Rk. *Bromkakodylhydrobromid*, $(CH_3)_2A$ weiſse, tafelförmige, an der Luft beständige Kristalle, l. in h. Chlf., unl. in langsam durch k. W., schnell durch h. W. und NH_3 unter Abspaltung zers. — Mit Cl_2 vereinigt sich Dimethylarsin unter Feuererscheinung. Al prod. der Rk. wird *Methylarsindichlorid*, CH_3AsCl_2, gebildet. Wahrschein zunächst, wie bei der Einw. von Br_2, Chlorkakodylhydrochlorid gebildet, bei der Reaktionstemperatur in Kakodylchlorid und HCl zers. Aus dem chlorid entsteht durch weitere Einw. von Cl_2 Dimethylarsintrichlorid, das si oberhalb 40—50° in Chlormethyl u. Methylarsindichlorid spaltet (vgl. LIEB **107**. 269). — Bei Einw. von J_2 auf Dimethylarsin wird reines *Jodkakodylhy* $(CH_3)_2AsJ \cdot HJ$, erhalten. Groſse, hellgelbe Nadeln, die bei schnellem Erh 160° unter Dunkelfärbung erweichen und bei 175° schmelzen. Bei läng

hitzen auf 60° wird J_2 abgespalten. Unl. in Ä., Chlf., unter Zers. l. in A., W zers. leicht unter Abspaltung von HJ. — Durch wss. Jodlsg. wird Dimethylarsin zu Kakodylsäure oxydiert.

Dimethylarsin und Alkylhaloide. Mit gleicher Leichtigkeit wie die primären Arsine (vergl. DEHN, l. c.) reagieren die sek. Arsine mit Alkyljodiden. Als Zwischenprod. der Rk. entsteht die Verb. $R_2R'As \cdot HJ$ (mit 1 Mol. Alkyljodid), während als Endprod. (mit 2 Mol.) das Arsoniumjodid, $R_2R'As \cdot R'J$, entsteht. — *Dimethyldiisobutylarsoniumjodid*, $(CH_3)_2(C_4H_9)_2AsJ$. B. Dimethylarsin wird mit 2,5 Mol. Isobutyljodid 5 Stdn. lang auf 110° erhitzt und das krist. Reaktionsprod. mit wss. KOH-Lsg. extrahiert. Weifse Kristallmasse (aus Chlf. durch Ä. gefällt), F. 155°, l. in A., Chlf., unl. in Ä. — *Dimethyldicetylarsoniumjodid*, $(CH_3)_2(C_{16}H_{33})_2AsJ$, weifse Kristallmasse, F. 53—54°. — *Dimethyldiisopropylarsoniumjodid*, $(CH_3)_2(C_3H_7)_2AsJ$, weifse, bei 230° nicht schmelzende Kristallmasse, ll. in Chlf., vollkommen unl. in Ä. — *Dimethyldiallylarsoniumjodid*, $(CH_3)_2(C_3H_5)_2AsJ$, entsteht als Prod. einer sehr energischen Rk. neben anderen Prodd., wenn 3—4 Mol. Allyljodid auf Dimethylarsin einwirken (hellgelbe Kristalle, l. in A., unl. in Ä.). Bei Einw. der äquimol. Menge C_3H_5J ist die Rk. weniger energisch, und es entsteht *Dimethylallylarsin*. Hellgelbe, nicht rauchende, unangenehm riechende Fl., Kp. ca. 160°, greift die Augen und die Haut an. Gibt mit CH_3J bei 1-stdg. Erhitzen auf 75—80° *Trimethylallylarsoniumjodid*, $(CH_3)_3(C_3H_5)AsJ$, und mit Br_2 in äth. Lsg. in lebhafter Rk. *Dimethylallylarsindibromid*, $(CH_3)_2(C_3H_5)AsBr_2$ (gelber, flockiger Nd.).

Wie die primären Arsine (vgl. DEHN, l. c.) besitzen auch die sek. und tertiären Arsine schwach basische Eigenschaften. Trockner HBr und trockner HJ werden in der Kälte von Dimethylarsin absorbiert, die entstandenen Salze spalten aber schon bei niedriger Temperatur H_2 ab und gehen in Kakodylbromid, bezw. -jodid über. Bei Einwirkung von konz. H_2SO_4 (D. 1,84) entsteht *Dimethylarsoniumsulfat* $[(CH_3)_2AsH]_2H_2SO_4$, grofse, prismatische Kristalle, die sich langsam an der Luft, schnell in W. zers. Neben dem Sulfat werden Kakodylsäure u. Kakodylsulfat gebildet.

Alle Oxyde des Stickstoffs, mit Ausnahme von N_2O, wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Dimethylarsin ein und werden zu N_2O oder N_2 reduziert, während das Arsin selbst in wechselnder Weise, meist aber zu Kakodylsäure, oxydiert wird. Durch überschüssige Chromsäure wird Dimethylarsin gleichfalls zu Kakodylsäure oxydiert, bei Anwendung kleiner Mengen CrO_3 bleibt die Oxydation bei der B. von Kakodyl stehen. Auch durch wss. Kaliumdichromatlsg. und durch Molybdänsäurelsg. wird Dimethylarsin vollkommen oxydiert. Wirkt Bleisuperoxyd und W. auf Dimethylarsin ein, so entstehen neben metallischem Pb kakodylsaures Pb u. Kakodyl. Wasserfreies Ferrichlorid wird in äth. Lsg. durch Dimethylarsin unter B. von Kakodylchlorid u. Abspaltung von HCl zu $FeCl_2$ reduziert. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Dimethylarsin u. Kakodylchlorid auf 100° wird unter Abspaltung von HCl Kakodyl gebildet. Wirkt Platinchlorid auf Dimethylarsin ein, so vereinigen sich bei Überschufs von H_2PtCl_6 äquimolekulare Mengen der Reagenzien, u. es entsteht die Verb. $(CH_3)_2AsH \cdot H_2PtCl_6$. Diese spaltet H_2 und HCl ab und geht in die Verb. $(CH_3)_2AsCl \cdot PtCl_4$ über. Bei Überschufs von Dimethylarsin vereinigen sich 2 Mol. Arsin mit einem Mol. des Pt-Salzes zur Verb. $[(CH_3)_2AsH]_2H_2PtCl_6$. Die Pt-Salze wurden nicht in reiner Form isoliert und sollen noch eingehender untersucht werden. $AuCl_3$ u. $AgNO_3$ werden durch Dimethylarsin in wss. Lsgg. unter B. von Nebenprodd. zu den Metallen reduziert, Kaliumferricyanid wird bei Ggw. von KOH gleichfalls, u. zwar quantitativ zu Ferrocyankalium reduziert, während das Arsin in kakodylsaures K u. Kakodyl übergeht. $HgCl_2$ wird quantitativ zu Hg reduziert, während Kakodylchlorid und HCl entstehen. Intermediär wird dabei HgCl gebildet.

Schwefel wirkt leicht auf Dimethylarsin ein. Dabei entstehen, je nach der

entsteht neben dem Monosulfid *Trimethylarsinsulfid*, $(CH_3)_3AsS$, weiße, glänzende Nadeln, F. 177,5°, l. in Chlf., CS_2, A., unl. in Ä. — Fl. Schwefeldioxyd wirkt energisch auf Dimethylarsin ein. Als Prodd. der Rk. entstehen Kakodyldisulfid, Monomethylarsinsulfid, Trimethylarsinsulfid und Kakodylsäure. — Chlorschwefel (S_2Cl_2) wirkt auf Dimethylarsin nicht, wie nach Analogie mit der Einw. auf Dimethylamin (vgl. MICHAELIS und LUXEMBOURGH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 166; C. **95**. I. 63) erwartet wurde, unter B. von Kakodyldisulfid ein. Neben H_2S und freiem S wird vielmehr Kakodylchlorid gebildet.

Stannichlorid wird durch Dimethylarsin nicht zu metallischem Sn reduziert. Die Substanzen wirken vielmehr sehr energisch unter Abspaltung von HCl und B. von *Dimethylarsinchlorstannid*, $(CH_3)_2As \cdot SnCl_3$, aufeinander ein. Große, farblose, bei 100° sublimierende Nadeln von durchdringendem, sehr unangenehmem Geruch, ll. in Ä., CS_2, wl. in Chlf. Ist an trockner Luft sehr beständig, verflüssigt sich aber an feuchter Luft. — Phosphortrichlorid wirkt auf Dimethylarsin unter B. von Kakodylchlorid und einer orangefarbigen Substanz ein. Letztere ist As-frei, in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln unl. und stellt wahrscheinlich die Verb. $(CH_3)_2P_4$ (vgl. LIEBIGs Ann. **104**. 4) dar. — Bei Einw. von Arsentrichlorid auf Dimethylarsin wird neben Kakodylchlorid das polymere Prod. $(CH_3As)_x$ gebildet, Antimontrichlorid wird zu Stibin und metallischem Sb reduziert, während das Arsin in Kakodylchlorid übergeht. — Bei der Einw. von Dibrombernsteinsäure auf die dimolekulare Menge Dimethylarsin findet ein glatter Austausch von Br u. H statt, so daß Bernsteinsäure und Kakodylbromid entstehen.

Aromatische sekundäre Arsine. Mit der gleichen Leichtigkeit, wie die aliphatischen sek. Arsine, können die aromat. sek. Arsine durch Reduktion der entsprechenden Arsinsäure erhalten werden. — *Diphenylarsinsäure*, $(C_6H_5)_2AsO_2H$, kann leichter, als nach bekannten Methoden (vergl. MICHAELIS, LIEBIGs Ann. **320**. 272) nach der folgenden Methode erhalten werden. Ein Gemisch aus $AsCl_3$ und der dimolekularen Menge Triphenylarsin (LIEBIGs Ann. **233**. 62) wird im Rohr 30 Stdn. lang auf 220° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in W. gegossen und mit Cl_2 gesättigt. Dann wird filtriert, mit überschüssiger Magnesiamischung zum Sieden erhitzt und von neuem filtriert. Die aus dem Filtrate beim Ansäuern sich ausscheidende Diphenylarsinsäure ist nach einmaligem Umkristallisieren aus W. rein. Ausbeute über 40% der Theorie. Durch Reduktion mit amalgamiertem Zn und HCl, die analog wie beim Phenylarsin (vergl. DEHN, l. c.) durchgeführt wird, geht die S. in *Diphenylarsin*, $(C_6H_5)_2AsH$, über. Farbloses Öl, Kp_{25}. 174°, Kp_{37}. 155° (185° ? Der Ref.), riecht verd. weniger angenehm, als Phenylarsin u. reizt in konzentrierterer Form die Schleimhäute. Löslich in A., Ä., unl. in W. Wird an der Luft fast augenblicklich (schneller als Phenylarsin) zu Diphenylarsinsäure und Phenylkakodyloxyd, $[(C_6H_5)_2As]_2O$, oxydiert. Bei Einw. von Luft auf eine äth. Lsg. des Arsins entsteht fast nur Diphenylarsinsäure. Wirkt eine äth. Bromlsg. auf Diphenylarsin ein, so wird *Diphenylarsintribromid*, $(C_6H_5)_2AsBr_3$, gebildet. Goldgelbe Platten, die bei 120° erweichen und bei 129° schmelzen. Greift die Haut sehr stark an. W. zers. unter B. von Phenylkakodylbromid. — Bei analoger Einw. von Jod entsteht *Diphenylarsinjodid*, $(C_6H_5)_2AsJ$, dunkelrotes Öl.

Diisoamylarsinverbb. MICHAELIS und PAETOW (LIEBIGs Ann. **233**. 62) fanden, daß durch Kondensation von Benzylchlorid mit $AsCl_3$ durch Na die sek. Arsinverb. erhalten werden kann. Diese Rk. ist für die Darst. aliphatischer Arsinverbb. allgemein anwendbar. Entsprechend den Gleichungen:

$$RCl + AsCl_3 + 2Na = RAsCl_2 + 2NaCl,$$
$$2RCl + AsCl_3 + 4Na = R_2AsCl + 4NaCl$$

Diisoamylarsinchlorid, $6(C_5H_{11})_2AsCl \cdot [(C_5H_{11})_2As]_2O$. B. in 400—500 ccm Ä., die 62 g Na-Draht enthalten wird nach Verdrängung der Luft durch CO_2 ein Gemisch aus 145 g Isoamylchlorid und 124 g $AsCl_3$ eintropfen gelassen, und das nach dem Verdampfen des Ä. verbleibende Öl im Vakuum destilliert. Farbloses, charakteristisch, aber weniger intensiv als Kakodylchlorid riechendes Öl, Kp_{22}. 148°, Kp_{750}. 263°; l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. Aus dem Destillat scheidet sich ein weifser, seifenartiger Nd. aus, der wahrscheinlich *Isoamylkakodyloxyd*, $[(C_5H_{11})_2As]_2O$, darstellt. Wird Diisoamylarsinchlorid in trockener äth. Lsg. mit äth. Bromlsg. behandelt, bis keine weitere Entfärbung eintritt, so entsteht *Diisoamylarsinchlordibromid*, $(C_5H_{11})_2AsClBr_2$. Weifse, kristallinische, wie Chloralhydrat riechende Substanz; F. 124—125°; ll. in Ä. und Chlf., wl. in Bzl., W. löst langsam, NH_3 schnell unter B. von *Diisoamylarsinsäure*, $(C_5H_{11})_2AsO_2H \cdot 2H_2O$. Direkt aus Diisoamylarsinchlorid wird diese S. durch Einw. von Br u. W. erhalten. Das Reaktionsprod. wird in NH_3 gelöst und die Lsg. der bei der Diphenylarsinsäure beschriebenen Trennungsmethode mit Magnesiagemisch unterworfen. Grofse Schuppen (aus W.), F. 153—154°, ll. in A., l. in W., unl. in Ä. Geht bei der Reduktion mit amalgamiertem Zn und HCl fast quantitativ in *Diisoamylarsin*, $(C_5H_{11})_2AsH$, über. Fl. von unangenehmem, mehr an Amylalkohol, als an Arsin erinnerndem Geruch, Kp_{20}. 150°. Gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften dem Diphenylarsin. (Amer. Chem. J. **35**. 1—54. Jan. 1906. [Juli 1905.] Urbana. Ill. Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

B. Menschutkin, *Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums. II. Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Ätherate des $MgBr_2$; Kristallalkoholate des $MgBr_2$.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1063—89. — C. **1906**. I. 334.) v. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Über Ätherate von Halogenverbindungen des Magnesiums. III. Einwirkung wasserfreier Alkohole auf Ätherate des MgJ_2; Kristallalkoholate des MgJ_2.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1090—1100. — C. **1906**. I. 335.) v. ZAWIDZKI.

W. Tschelinzew, *Über die Umwandlung der individuellen magnesiumorganischen Verbindungen in die Grignard-Baeyerschen Oxoniumbasen und über die thermochemische Untersuchung dieser Reaktion.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1100 bis 1112. 28/1. 1906. [3/5. 1905.] — C. **1905**. II. 1719.) LUTZ.

V. Rothmund, *Über die Einwirkung des Acetons auf Alkalisulfite.* Es sollte entschieden werden, ob Verbb. des Acetons mit Alkalisulfiten in Lsgg. bestehen und unter welchen Bedingungen. Alkalimetrische Versuche. Da die photographischen Entwickler Hydrochinon, Pyrogallol etc. nur in alkal. Lsg. ein hohes Reduktionspotential haben, Aceton aber in alkalisulfithaltiger Lsg. Alkalien zu ersetzen vermag, so mufste angenommen werden, dafs Keton und Sulfit Hydroxylionen ca. so viel bilden, wie in Alkalicarbonatlsgg. vorhanden sind, gemäfs:

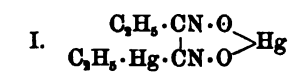
$$(CH_3)_2CO + \overline{SO_3} + H_2O = (C_3H_6O)\overline{HSO_3} + \overline{OH}.$$

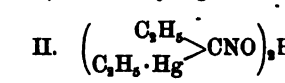
Der Vers. lehrte, dafs eine Lsg. von Alkalisulfit, durch S. gegen Phenolphtalein neutralisiert, auf Zusatz von Aceton den Indikator rötete. Die elektrische Leitfähigkeit der Sulfitlsg. ändert sich durch geringe Mengen Aceton nicht merklich, nimmt durch gröfsere ab, jedenfalls nur infolge Veränderung des Lösungsmittels, durch welche die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen gehemmt wird, denn sonst würde sich das schnelle $\overline{OH}$ doch bemerkbar machen. Es folgt auch, dafs die

2 Stunden einen Endwert zu erreichen. Die Rk. erfolgt in verd. Lsg. langsamer als in der stärkeren, was ebenso wie die Rechnung und Reaktionsgleichung auf eine Rk. mindestens zweiter Ordnung hindeutet. Gefrierpunktsmessungen zeigen, daſs verschiedene Resultate erhalten werden, je nachdem man freie schweflige S., saures Sulfit oder neutrales Sulfit anwendet. Bei dem letzteren stimmen beobachtete mit berechneten Depressionen nahezu. Bisulfit addiert das Aceton anscheinend weitgehend. Auch bei der freien S. ist eine mit der Zeit wachsende Anlagerung zu folgern. An die Existenz der Verbb. in Lsg. ist daher kaum noch zu zweifeln. Überraschend ist, daſs, wie auch aus den Unterss. von KERP hervorgeht, einerseits die Lsgg. alkalisch werden, wenn Aldehyde und Ketone neutralen Sulfitlsgg. zugesetzt werden, daſs sie aber andererseits die Acidität der freien schwefligen S. erhöhen. Dies hängt damit zusammen, daſs die S. einbasisch ist.

Vf. diskutiert noch die Möglichkeit, den Grad der Alkalität zu berechnen, der durch Zusatz eines Ketons zu neutralem Sulfit erzielt wird, und erörtert theoretisch die schon praktisch beantwortete Frage, ob eine saure oder alkal. Lsg. für die Existenz der Bisulfitverb. günstiger ist. Das Additionsprod. ist als Ion beständiger als die nicht dissociierte S. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1545—58. 30/12. [12/11.] 1905. Prag. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

P. Grigorowitsch, *Über die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Knallquecksilber und die Zersetzung dieses Gemisches durch Chlorwasserstoff. Ein neuer Komplex: $5HgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot HCl \cdot 2NH_4Cl \cdot 2(CH_3)_2CO$.* Der Vf. bespricht zunächst die Gründe, welche für und gegen die Formeln des Knallquecksilbers von LEY u. KISSEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1365; C. **99**. II. 165), NEF und SCHOLL und von STEINER sprechen. Der Vf. sucht auf neuem Wege die Frage nach der Konstitution des Knallquecksilbers aufzuklären, indem er die Einw. von metallorganischen Verbb. auf diesen Körper studierte. Zunächst wurde Quecksilberäthyl angewandt. Es stand zu erwarten, daſs Knallquecksilber mit ihm die Verb. I. geben werde, falls die Formel von STEINER, die Verb. II., wenn diejenige von NEF-SCHOLL





zutreffend ist. Bei der Zers. dieser Verbb. mit HCl muſste im ersten Fall Äthylglyoxim, im zweiten Propionoxim resultieren. Doch erwies sich keine dieser Annahmen als richtig. — Gibt man zu 2 Mol. Quecksilberäthyl 1 Mol. Knallquecksilber, so bemerkt man keine sichtbare Veränderung des Gemisches. Durch HCl findet vollständige Zers. statt, indem sich Quecksilberchloräthyl, Hydroxylaminchlorhydrat und durch Zers. des letzteren Chlorammonium bildet. Dieses Reaktionsgemisch liefert mit Aceton die komplexe *Verb.* $5HgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2NH_4Cl \cdot 2(CH_3)_2CO$; lange, sternförmig gruppierte Nadeln, welche l. Aceton verlieren (bei 50°) und beim Erhitzen in der Kapillare charakteristische Erscheinungen zeigen. Die komplexe Verb. wird ebenfalls durch Mischen der Komponenten in den entsprechenden Verhältnissen erhalten. $HgCl_2$ gibt mit $NH_2OH \cdot HCl$ und $(CH_3)_2CO$ nur einen Sirup von eigenartigem Geruch.

Auſser den erwähnten Prodd. konnten bei der Zers. des Gemisches von Knallquecksilber und Quecksilberäthyl andere Verbb. nicht gefunden werden. Es bilden sich also keine Additionsverbb. dieser beiden Prodd. Dieses Faktum scheint gegen die Formel von NEF-SCHOLL zu sprechen, da die Anwesenheit von zwei freien Valenzen wohl zur B. von Additionsverbb. befähigen dürfte. Am meisten scheinen

die Formeln: I. $\underset{\underset{O}{\vee}}{C}—NH$, resp. $HC\underset{\underset{O}{\vee}}{=}N$; II. $HC\cdot N{=}O$ in die Formeln: I. $HC\underset{\underset{O}{\vee}}{=}N$; II. $HC{\equiv}N{=}O$ abändert. — Die Unterss. über die Einw. von anderen metallorgan. Verbb. auf Knallquecksilber werden fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1113—19. 28/1. St. Petersburg. Wissenschaftl.-techn. Lab. d. Marineressorts.) LUTZ.

E. Süsskind, *Die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Chloressigsäureester.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Die Rk. zwischen *Chloressigester* und *Äthylmagnesiumbromid* verläuft in der Hauptsache folgendermaſsen:

$$CH_2Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2C_2H_5\cdot Mg\cdot Br = CH_2Cl\cdot C(C_2H_5)_2\cdot O\cdot MgBr + C_2H_5\cdot O\cdot Mg\cdot Br,$$
$$CH_2Cl\cdot C(C_2H_5)_2\cdot O\cdot Mg\cdot Br + H_2O = CH_2Cl\cdot C(C_2H_5)_2\cdot OH + HO\cdot Mg\cdot Br.$$

Das so entstehende *Chlormethyldiäthylcarbinol*, $C_6H_{13}OCl$, zeigt den Kp. 166 bis 167°; Kp_{18}. 70—72°. Das Chlor dieser Verb. kann durch substituierte Aminogruppen ersetzt werden. Man erhält auf diese Weise *Dimethylaminomethyldiäthylcarbinol*, Kp. 172°, $Kp_{17,5}$. 62,5—63,5°; *Diäthylaminomethyldiäthylcarbinol*, Kp_{20}. 89 bis 90°; *Piperidinomethyldiäthylcarbinol*, Kp_{15}. 112°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 225—26. 27/1. [2/1.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Heinrich Goldschmidt u. Robert Bräuer, *Über Anilidbildung.* Schon früher haben GOLDSCHMIDT u. WACHS gezeigt, daſs bei 100° Anilidbildung mit Fettsäuren als eine Rk. zweiter Ordnung verläuft (Z. f. physik. Ch. **24**. 353; C. **97**. II. 1146). Wurde aber eine stärkere S. Pikrinsäure oder HBr hinzugefügt, so näherte sich der Reaktionsverlauf dem erster Ordnung. Diese Unterss. wurden jetzt auf n- und Isobuttersäure und Ameisensäure ausgedehnt. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie früher. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten geschah mit den bekannten Gleichungen und die der Ordnungszahl der Rk. nach VAN'T HOFF.

1. *n-Buttersäure in Anilin.* Ordnungszahl n = 2,07. Die verd. Lsg. gibt hier, wie bei Eg. und Propionsäure beobachtet wurde, eine etwas gröſsere Konstante als die konzentrierten. — 2. *Buttersäure in o-Toluidin.* n = 2,27. — 3. *i-Buttersäure in Anilin.* n = 2,14. — 4. *i-Buttersäure in o-Toluidin.* n = 1,86. — 5. *n-Buttersäure, Anilin* u. *Pikrinsäure.* n = 0,81; also angenähert eine Rk. erster Ordnung. — 6. *i-Buttersäure, Anilin* und *Pikrinsäure* ebenso.

In allen Fällen reagiert die n-Buttersäure schneller als die Isosäure, ähnlich wie bei Esterifizierungen, siehe nachstehende Tabelle:

	Anilin	o-Toluidin	Anilin u. Pikrinsäure
Essigsäure	0,039	0,013	0,070
Propionsäure	0,021	—	0,043
n-Buttersäure	0,0126	0,0050	0,026
i-Buttersäure	0,0052	0,0023	0,011

Das Verhältnis der bei Pikrinsäurezusatz geltenden Konstanten zu den ohne diesen Zusatz erzielten ist bei den verschiedenen Fettsäuren wenig verschieden.

7. *Ameisensäure in Anilinlsg.* wurde bei 45—55° beobachtet, weil bei 100° die Rk. augenblicklich verläuft. n_{45} = 1,85, n_{55} = 2,16. 10° Temperaturzuwachs scheinen die Reaktionsgeschwindigkeit zu verdoppeln. Bei 100° ist diese Gröſse ca. 1000-mal so groſs als die Konstante der Acetanilidbildung. — 8. *Ameisensäure in Toluidinlsg.* n_{45} = 2,07; n_{55} = 1,79. Bei 100° ist die Geschwindigkeitskonstante wieder ca. 1000-mal so groſs als bei der *Acet-o-toluidbildung.* — 9. *Ameisensäure,*

höher die Konzentration der Ameisensäure gewählt ist. Die Werte k_2 (Rk. zweiter Ordnung) zeigen bei niedrigen Konzentrationen starkes Ansteigen, sind dagegen konstant und ebenso groſs wie ohne Pikrinsäure bei den höchsten Konzentrationen. Pikrinsäure wirkt also nur beschleunigend, wenn ihre Konzentration gröſser als die der Ameisensäure ist. Über diese Erscheinungen lassen sich ausreichende Vorstellungen noch nicht geben. Zwischen Geschwindigkeit und Konzentration des Katalysators ist keine völlige Proportionalität vorhanden. Bei kleiner Katalysatorkonzentration ist auch die Geschwindigkeit von der Konzentration der Fettsäure abhängig. k und k_1 sind vermutlich keine reinen Geschwindigkeitskonstanten.

Bei der Einw. von Ameisensäure auf Anilin bei Anwesenheit von Pikrinsäure entsteht als Hauptprod. *Diphenylformamidin*, $C_6H_5NH\cdot(H)\cdot C{=}N\cdot C_6H_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 97—108. 27/1. 1906. [Dezbr. 1905.] Christiania.) MEUSSER.

Heinrich Goldschmidt u. **Robert Bräuer**, *Reaktionskinetik der Kohlensäureabspaltung aus Trichloressigsäure in Anilinlösung.* Während die Rk. zwischen Anilin und Essigsäure als eine solche zweiter Ordnung verläuft, zeigt die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme der Trichloressigsäure alle Eigentümlichkeiten einer Rk. erster Ordnung. Sie verläuft analog einer Beobachtung BALCOMs in der Kampfocarbonsäure unter CO_2-Abspaltung nach der Gleichung:

$$CCl_3\cdot COOH = CHCl_3 + CO_2.$$

Diese Beobachtung hat schon SILBERSTEIN gemacht. — Die Tabellen des Originals bestätigen, daſs die vorstehende Umsetzung eine solche erster Ordnung ist, was mit Verss. BALCOMs übereinstimmt. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist sehr hoch, bei 20° Temperaturintervall wird die Geschwindigkeitskonstante verzwanzigfacht. Zusatz einer stärkeren Säure ist ohne wesentlichen Einfluſs auf die Zersetzungsgeschwindigkeit. Pikrinsäure erhöht bei 25° die Konstante nur wenig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 109—12. 27/1. 1906. [22/12. 1905.] Christiania.) MEUSSER.

A. Michael, *Über die Darstellung reiner Alkylmalonester.* (Vgl. CONRAD, LIEBIGs Ann. **204**. 134; Z. f. physik. Ch. **7**. 285; C. **91**. I. 910; SCHEY, Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 357; C. **98**. I. 28; MICHAEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2091. 3217; C. **1905**. II. 396. 1665) Die CONRADsche Methode, Einwirkung von Äthyljodid auf Natriummalonester in alkoh. Lsg., liefert den Äthylmalonester verunreinigt durch Diäthylmalonester. Der Nachweis dieser Uneinheitlichkeit beruht darauf, daſs *Malonester* von wss. Kali jeder Konzentration schnell in das Kaliumäthylsalz, die *Monoalkylmalonester* durch verd. Alkali analog zers. werden, gegen 25%ig. Alkali aber ziemlich stabil sind, die *Dialkylmalonester* von konz. oder auch sehr verd. Alkali nur langsam verseift werden. Mit Hilfe dieser Methode, die sowohl zur Trennung dieser Ester, als auch zum Nachweis ihrer Reinheit anwendbar ist, wurden im CONRADschen Monoäthylmalonester ca. 15% Diäthylester nachgewiesen, u. infolge der Unzulänglichkeit der Fraktionsmethode zur Reinigung solcher Verbb. bedarf eine Anzahl auf solchen Verbb. basierender Unterss. der Wiederholung. So geht die B. von *Butan-α,β,β-tricarbonester* aus Natriumäthylmalonester und Chloressigester viel glatter vor sich, als von BISCHOFF und v. KUHLBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 638; C. **90**. I. 752) angegeben. — Zur leichten Gewinnung von einheitlicheren *Alkylmalonestern* eignen sich das Erhitzen eines Gemisches von Natriummalonester und A. mit einem Alkylhaloid und das Eintragen von gepulvertem Kali in ein Gemisch von Malonester und einem Alkyljodid; letztere Methode ist auch auf *alkylierte Acetessigsäuren* anwendbar.

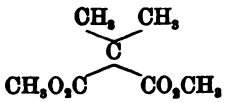
Die Zunahme der Leichtigkeit der Verseifbarkeit von Dialkyl- zu Monoalkylmalonestern und weiter zu Malonestern (Methylderivate sind leichter verseifbar als Äthyl- und Propylderivate) steht in Widerspruch zu dem von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3266; C. **99**. I. 339; vgl. auch E. FISCHER u. VAN'T HOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3277) aufgestellten Satz, wonach die Fähigkeit zur Salzbildung einen verzögernden Einfluſs auf die Verseifbarkeit von Estern ausübt: bei der alkal. *Verseifung* greift das Alkali im Molekül dort an, wo die meiste freie negative Energie vorhanden ist, d. h. hier am CO des Esters. Ist durch eine Konstitutionsänderung, z. B. durch Einführung des Na in Acetessigester, gröſsere Neutralisierung der Atome des Carbonyls herbeigeführt (daher Verwandlung freier Energie in gebundene), so bedeutet dies eine relative Beschützung des Carbonyls gegen Addition des Alkalis, d. h. eine Erschwerung der Verseifung. Beim Natriumacetessigester wird auch in wss. Lsg. nach GOLDSCHMIDT und OSLAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3392; C. **1900**. I. 171. 1070) nur der geringe Teil des Esters von Alkali zers., der in wss. Lsg. des Salzes in Freiheit gesetzt ist. Malonester neutralisiert Na weit weniger als Acetessigester; dem Metall kommt hier so viel freie positive Energie zu, daſs es unter Mitwrkg. des W. sofort Alkoholyse bewirkt, indem die freie Energie des Metalls durch Eintritt in die Carboxylgruppe gut in gebundene Energie und Wärme übergeht. — Die Metallderivate der *Harnsäure* sind gut neutralisiert; diejenigen der Tetramethylharnsäure, die sich in weniger neutralisiertem Zustande befinden, sind leichter zersetzbar durch den relativ gröſseren Gehalt der CO-Gruppe an freier negativer Energie. — Auf die Leichtigkeit der Addition an der CO-Gruppe wirken mittelbar Atome und deren räumliche Stellung im Molekül stark ein; darauf ist die Verlangsamung der Verseifung vom Dimethyl- zum Diäthylmalonester und der Amidbildung vom nicht substituierten über den monalkylierten zum dialkylierten Malonester zurückzuführen; die von E. FISCHER und DILTHEY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 844; C. **1902**. I. 745) aufgestellte Theorie erklärt diese Tatsachen nicht.

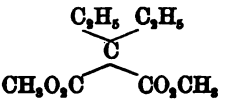
Experimenteller Teil. *Malonsäure*. 1 Tl. K-Salz in 160 Tln. W. gibt mit $CaCl_2$ keine Fällung. — *Diäthylester*. Jeder über Cyanessigsäure dargestellte oder käufliche Malonester enthält N. Zur Entfernung von Cyanessigester schüttelt man den rohen Malonester zweimal mit verd. NH_3 aus; seine *Kaliumverb.* entsteht aus dem Ester und 50%igem Kali, existiert vorübergehend bei Ggw. von W., ist kristallinisch und geht mit W. rasch in A. und Kaliumäthylmalonat über. Dieses entsteht auch aus Malonester und wss. KOH, auch solchem von 25%; die Verseifung, die um so rascher erfolgt, je verdünnter die Kalilsg. ist, am raschesten mit 1%igem, geht vielleicht über obige K-Verb. — *Monoäthylmalonsäurediäthylester*. Zur Darst. fügt man zu 300 g trockenem Ä. u. 14,4 g Na (ohne Zerdrücken) 160 g Malonester, rührt gut um, erhitzt bis zum Verschwinden des Na auf dem Wasserbade, setzt 100 g Äthyljodid zu, erhitzt, nachdem die Rk. nachgelassen hat, bis zur Neutralität des Gemisches auf dem Wasserbade, zieht zuerst mit W., dann mit verd. Na_2CO_3-Lsg. aus und fraktioniert; zur Reinigung schüttelt man 75 g mit 40 g 25%igem Kali, kocht das ungel. Öl (67 g) mit 25 g KOH in 100 ccm W. trägt das dann Ungelöste in 25 g KOH in 30 g H_2O ein, entfernt den Diäthylester durch Ausäthern, kocht mit weiterem, 20%igem Alkali (so daſs die Menge des Alkalis 70 g beträgt) etwa 2 Stdn., verd. zu 1 l, neutralisiert mit HCl u. fällt mit $CaCl_2$; das im Vakuum getrocknete Salz liefert beim Verestern 46 g fast reinen Ester; entsteht auch aus 10 g Malonester, 10 g Äthyljodid und 3,6 g gepulvertem Kali; Kp_{748}. 211° (korr.) unter geringer Zers.; Kp_{10}. 92°; D^{20}_{0}. 1,004. — *Monoäthylmalonsäurediäthylester;* aus Natriummalonester in Ä. dargestellt, und Methyljodid man setzt einem Gemisch von 20 g Malonester u. 18 g Methyljodid allmählich 3 gepulvertes KOH zu, erwärmt bis zur vollendeten Umsetzung auf dem Wasserbad

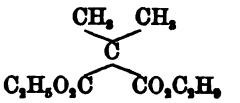
Kp_{771}. 225,5—226° (korr.), D^{25}_{0}. 0,9897.

Dialkylmalonester werden aus den Monoalkylmalonestern dargestellt, wie diese aus Malonestern, und die Einw. von Alkylhaloid und Kali event. wiederholt. — *Dimethylmalonsäurediäthylester*, Kp_{758}. 196—196,5°, wird durch KOH von 25% langsam, von 50% rasch verseift. — *Diäthylmalonsäurediäthylester*, Kp. 228,5—229,5° (korr.). — Zum Nachweis in Ggw. von Monoäthyl- und Malonester wird kurz mit 50%igem, dann mit 25%igem KOH geschüttelt; beim Verdünnen mit W. scheidet er sich dann in Form von Öltropfen ab: die Ggw. von Monoäthylmalonester im Diäthylmalonester wird durch einen weifsen Nd. mit bei 20° gesättigter KOH-Lsg. angezeigt. — *Dipropylmalonsäurediäthylester*, Kp. 248—249°. — *Äthylacetessigsäureäthylester*, aus Acetessigester, C_2H_5J u. gepulvertem KOH. — *Diäthylacetessigsäureäthylester*, aus Äthylacetessigsäureäthylester, Äthyljodid u. gepulvertem KOH. (J. f. pr. Chem. [2] **72**. 537—54. 16/12. 1905. Tufts Coll. Chem. Lab.) Bloch.

Hans Meyer, *Zur Kenntnis der Dialkylmalonsäuren.* Die Annahme von E. Fischer u. Dilthey (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 844; C. **1902**. I. 745), dafs bei der Amidbildung aus Monomethylmalonester und NH_3 sich salzartige Ammoniakderivate bilden, die aus Dialkylmalonestern nicht entstehen können, weshalb bei letzteren die Amidbildung erschwert sei, kann (vgl. auch das voranstehende Ref.) wegen der Reaktionsfähigkeit der Dimethylester nicht mehr aufrecht erhalten werden. So gibt der *Dimethylmalonsäuredimethylester* (I.) mit starkem wss. NH_3 bei eintägigem Stehen und Schütteln bei Zimmertemperatur in 80%iger Ausbeute Diamid, während Diäthylmalonsäuredimethylester (II.) auch bei wochenlangem Stehen mit wss.-alkoh. NH_3 nicht angegriffen, *Methyläthylmalonsäuredimethylester* (IV.) aber unschwer in weiter umsetzbaren Amidsäureester und Diamid verwandelt

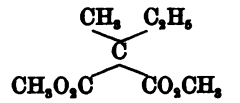
I. 

II. 

III. 

wird. Zum Ausbleiben der Amidbildung gehören somit 2 Äthylgruppen, entweder in Kern (II.) oder in Seitenkette (III.); es zeigt sich ein grofser Einfluſs der Raumerfüllung auf den Reaktionsverlauf. Dafs die Stabilität des Malonylkomplexes durch kleine Änderungen in der Zus. stark alteriert wird, zeigt sich daraus, dafs bei tropfenweisem Eintragen von *Diäthylmalonylchlorid* oder *Dimethylmalonylchlorid* in konz. wss. NH_3 leicht reines Diamid, aus *Methyläthylmalonylchlorid* beim Eindampfen mit NH_3 Methyläthylacetamid entsteht, *Malonylchlorid* selbst aber vollständig zerstört wird.

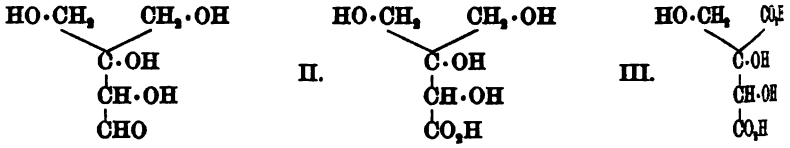
Diäthylmalonsäuredimethylester (II.), Kp. 204—205°. — *Methyläthylmalonsäuredimethylester* (IV.), aus Methyläthylmalonsäure, Methylalkohol und Mineralsäure; farbloses, fast geruchloses Öl, Kp. 189—191°. — *Methyläthylmalonsäurediamid;* Kristalle (aus W.), F. 182 bis 183°, gleicht seinen Homologen. — *Methyläthylmalonamidmethylester*, $C_2H_5C(CH_3)\cdot(CO_2NH_2)CO_2CH_3$; sublimiert bei Wasserbadtemperatur in Nadeln, F. 106—108°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 198—200. 27/1. [6/1.].) Bloch.

IV. 

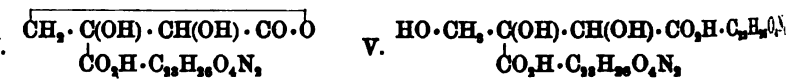
E. Vongerichten u. **Fr. Müller**, *Zur Kenntnis der Apiose.* In den Stengeln und Blättern der Petersilie findet sich neben Apiin, dem Glucosid des Petersiliensamens, ein anderes Glucosid, *Oxyapiinmethyläther*. Vff. erhielten aus 40 kg Peter-

silienkraut 140 kg Rohglucosid, welches wesentlich aus letztgenanntem Glucosi bestand. Bei der Spaltung mit 1%ig. H_2SO_4 lieferten 35 g Glucosid 6—7 g Apios (I.); diese ist identisch mit der aus dem Samenglucosid erhältlichen. Das *Benzylphenylhydrazon der Apiose*, $C_{16}H_{22}O_4N_2$, scheidet sich aus Bzl. in farblosen, kristallinischen Flocken vom F. 135° ab. Die aus dem Hydrazon mittels Formaldehyd regenerierte Apiose war, wie die früher erhaltene, sirupös; die wss. Lsg. zeigt $[\alpha]_D^{20} = +3{,}8°$ (c = 3,40). Das Reduktionsverhältnis von Apiose zu Traubenzucker ist wie 1 : 0,74.

Bei der Oxydation sowohl der Apiose, wie auch der ihr entsprechenden Monocarbonsäure, der Apionsäure (II.), mit Salpetersäure entsteht eine sirupöse Säure

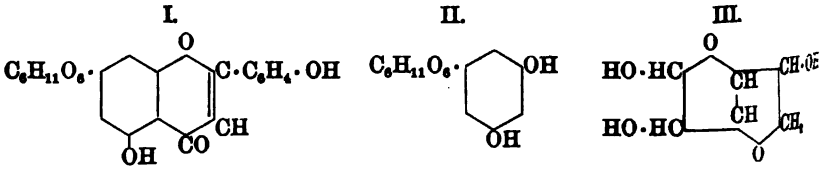


$C_5H_8O_7$, die bei der Oxydation mit Ag_2O Spuren von Ameisensäure, keine Essigsäure, dagegen Glykolsäure liefert, u. die wohl als *Oxymethylweinsäure* (III.) aufzufassen ist. Ihr Ca-Salz $Ca \cdot C_5H_6O_7$ zeigt in wss. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +6{,}58°$ (c = 1,9 Neutralisiert man die Oxymethylweinsäure mit Brucin und konzentriert alsdann in wss. Lsg., so erhält man ein Gemisch zweier Salze, welches durch Aceton getrennt werden kann. Das in Aceton unl. Salz entspricht der Formel IV., es schm. bei 230° unter Zers. und zeigt $[\alpha]_D^{20} = -23{,}7°$ (in W. c = 0,9898); durch Kochen mit Barytwasser wird daraus die zweibasische Oxysäure zurückgebildet. Das in Aceton l. Brucinsalz entspricht der Formel V.; es schm. bei 148—150° (unter Zers.) und



zeigt $[\alpha]_D^{20} = -27{,}2°$ (in W. c = 0,6124). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 235—4 27/1. [8/1.] Jena. Univ.-Lab.) PRAGER

E. Vongerichten u. **Fr. Müller**, *Über das d-Glucosephloroglucin und β-Glykosan.* Kocht man *d-Glucoseapigenin* (I.) mit konz. NaOH, so zerfällt es in *d-Glucosephloroglucin* (II.), p-Oxyacetophenon und CO_2. Ein Teil des d-Glucosephloroglucins wird durch die Natronlauge weiter gespalten in Phloroglucin und *β-Glykosan*, $C_6H_{10}O_5$ (Lävoglykosan von TANRET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **11**. 950; C. **94**. II. 360). Man erhält etwa 15% des Glucoseapigenins an *β*-Glykosan; es ist auf diesem Wege leichter zugänglich, als aus Piceïn. Molekulargröfse, Triacetylderivate und die Aufspaltbarkeit in d-Glucose deuten darauf hin, daſs dem *β*-Glykosan die Formel III. zukommt.



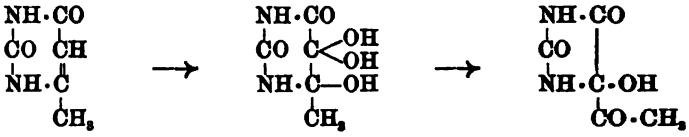
d-Glucoseapigenin, gelbes Pulver, wl. in W., leichter in A.; $[\alpha]_D^{20} = -78{,}6°$ (c = 1,057); wird durch Hefe nicht gespalten, leicht dagegen durch Emulsin. — *d-Glucosephloroglucin*, $C_{12}H_{16}O_8$, weiſse, amorphe Masse (aus A. + Ä.), sehr hygroskopisch, sll. in A. u. W.; wird weder durch Hefe, noch durch Emulsin gespalten

steht *d-Glucosephloroglucindisasobenzol*, $C_{24}H_{24}O_6N_4$, rotbraune, kristallinische M., in Alkalien rot l., durch Einw. von p-Chlordiazobenzol *d-Glucosephloroglucindisasochlorbenzol*, $C_{24}H_{22}O_6N_4Cl_2$, braunroter Nd., ll. in Ätzalkalien. — *β-Glykosan* kristallisiert aus Essigester, A., Ä. oder Aceton in farblosen, rhombischen Tafeln, F. 177—178°, sll. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ = —67,13° in W. (c = 5,2135), = —69,7° in 96%ig. A. (c = 5,064), = —69,4° in absol. A. (c = 2,773), = —69,91° in Essigester (c = 2,36), = —72,25° in Aceton (c = 1,73). Gegen Brom und gegen Permanganat ist *β*-Glykosan sehr beständig. Beim Kochen mit Barytwasser wurde die B. eines bei 108° schm. Hydrats beobachtet, das im Vakuum wieder in den bei 178° schm. Körper überging. Mit HCl bildet *β*-Glykosan d-Glucose. — *Triacetylglykosan*, $C_{12}H_{16}O_6$, Nadeln (aus W.), F. 110°, sll. in W., A., Ä., durch HCl spaltbar. — *Tribenzoylglykosan*, $C_{33}H_{28}O_8$, Kristalle (aus Bzl.), F. 199—200°, wl. in A., unl. in Ä., durch HCl kaum spaltbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 241—45. 27/1. 8/1. Jena. Univ.-Lab.) PRAGER.

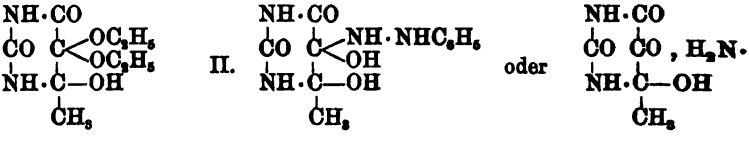
A. S. Loevenhart, *Über die Beschleunigung gewisser Oxydationsreaktionen durch Blausäure.* Blausäure verzögert die *Katalyse* durch Pt, Ag und durch die Extrakte lebender Gewebe, beschleunigt sie aber bei Anwendung von Cu, Fe und deren Salzen als Katalysatoren. In Bestätigung der Theorie von KASTLE und LOEVENHART (Amer. Chem. J. **29**. 397. 563; C. **1903**. I. 1289; II. 178) beschleunigt sie denn auch jene Oxydationen, die durch H_2O_2 mit Hilfe von Cu, Fe und deren Salzen herbeigeführt werden; z. B. die Oxydation von *Ameisensäure* durch H_2O_2 unter 100 (60°) bei Ggw. von wenig $CuSO_4$. Wahrscheinlich sind die ersten Stadien beider obigen Prozesse identisch, es bildet sich zunächst wohl ein Additionsprod. des H_2O_2 u. des Katalysators (vgl. auch BACH, Mon. scient. **17**. 16; BACH, CHODAT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 36. 1342; C. **1904**. I. 593. 1572). Eine Substanz, die H_2O_2 katalysiert oder Oxydationen mittels H_2O_2 herbeiführt, würde demnach fähig sein, in zwei Zuständen der Oxydation zu bestehen, wobei die gröfsere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher eine solche Substanz von einem Zustand der Oxydation in den andern übergeht — und zwar nach beiden Richtungen — den Grad der Fähigkeit bedingt, diese beiden Rkk. zu veranlassen. Im oben angegebenen Falle beruht die Beschl unigung der Rk. auf der B. einer Cyanverb. mit Cu oder von Cyanverbb. mit Cu und H_2O_2, u. diese Substanzen gehen dann leichter als die Cupriverb. von einem Oxydationszustand in den andern über. — Es ist also auch irrig, dafs chemische Vorgänge durch minimale Mengen von Blausäure allgemein aufgehalten werden, dafs Blausäure ein *Antikatalysator* oder *Paralysator* (BREDIG; ASHER, SPIRO, Ergebnisse der Physiologie, C. **1902**. I. 1. 143) ist; die derartige Bezeichnung einer Substanz ist überhaupt unmöglich, da dieselbe Substanz die Wrkg. eines Katalysators beschleunigen, die eines anderen verzögern kann. — Durch sehr wenig Blausäure wird auch eine alkal. Lsg. von *Phenolphtalin* in Ggw. von $CuSO_4$ zu Phenolphtaleïn oxydiert (vgl. WEEHUIZEN, Pharmaceutisch Weekblad **42**. 271; C. **1905**. I. 1191). — Bei der Verzögerung der Katalyse von H_2O_2 durch Tl-Späne in Ggw. von HCN läfst sich ein Überzug eines Cyanids nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 130—33. 27/1. 1906. [23/10. 1905.] Baltimore. Pharmak. Lab. d. JOHN HOPKINS-Univ.) BLOCH.

Robert Behrend u. **Hans Osten**, *I. Über Trioxydihydromethyluracil.* (Teilweise in Gemeinschaft mit **Carl Beer**.) Zur Erklärung des merkwürdigen Verlaufes der Oxydation der beiden *Dimethyluracile* nahmen BEHREND und GRÜNEWALD (LIEBIGS Ann. **323**. 180; C. **1902**. II. 890) an, dafs sich bei der Oxydation des

Methyluracils als Zwischenprod. Trioxydihydromethyluracil bildet, und daß diese Verb. in der Wärme u. besonders bei Ggw. von Alkali leicht in Acetallantursäure übergeht.



Die Isolierung des Trioxydihydromethyluracils gelang damals nicht. In vorliegender Arbeit wird nun diese Verbindung näher untersucht. *Nitromethyluracil* $C_5H_5N_3O_4$, entsteht am besten, wenn man 4 g P_2O_5 in 10 ccm HNO_3 (D. 1.5) unter Kühlung einträgt und nach $^1/_2$ Stunde allmählich 5 g Methyluracil zufügt. Prismen oder Blättchen aus h. W. F. 290°. Löst man 10 g Nitromethyluracil in 1 l h. W., macht schwach ammoniakal. und kocht mit 5 g amalgamiertem Aluminiumdraht, so erhält man *Aminomethyluracil*. Suspendiert man 10 g dieser Verb. in 25—30 g W. und versetzt mit 12 g Brom, so scheidet sich beim Stehen *α-Trioxydihydromethyluracil*, $C_5H_{10}N_2O_6$, ab. Weiße Kristalle vom F. 127—128°. Der F. hängt von der Art des Erhitzens ab und wird zuweilen bis zu 136° gefunden. Erhitzt man diese Verb. auf 110°, so verliert sie 2 Mol. W. und liefert ein gelbes Pulver, das in den meisten Lösungsmitteln und verd. HCl unl., in Alkalien u. konz. HNO_3 oder H_2SO_4 ll. ist. Zers. sich bei 140—145°. $FeCl_3$ gibt Blaufärbung. Löst man 6 g Dibromoxymethyluracil in Kalilauge (BEHREND, GRÜNWALD, Liebigs Ann. **309**. 196; C. **1900**. I. 21) neutralisiert mit HCl und dunstet im Vakuum über H_2SO_4 ein, so erhält man ein isomeres *β-Trioxydihydromethyluracil*. Kristalle vom F. 116—117°. Entsteht auch aus der *α*-Verb. beim Erwärmen in neutraler Lsg. oder bei vorsichtigem Behandeln mit Alkali und verwandelt sich anderseits durch SS. wieder in die *α*-Verb. Der endgültige Beweis für die Verschiedenheit der beiden Körper wurde durch ihr Verhalten gegen A. u. gegen Phenylhydrazin gebracht. Kocht man die *α*-Verb. längere Zeit mit absol. A., so entsteht *α-Diäthoxyhydroxydihydromethyluracil*, $C_9H_{16}N_2O_5$ (I.). Kristalle aus A.; F. 180—182°. Wird durch W. schon bei niedriger Temperatur in *α*-Trioxydihydromethyluracil zurückverwandelt. *β*-Trioxydihydromethyluracil liefert ganz analog ein isomeres *β-Diäthoxyhydroxydihydromethyluracil*, $C_9H_{16}O_5N_2$. F. 134—136°. Sintert bei 105°. Wird durch Erwärmen mit W. in *β*-Trioxydihydromethyluracil zurückverwandelt.

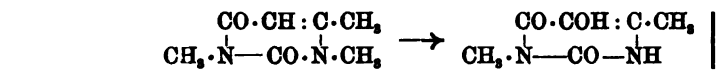


Löst man 2 g *α*-Trioxydihydromethyluracil in 10 ccm W., macht essigsauer und setzt 1 Mol. Phenylhydrazin hinzu, so erhält man einen gelben Nd. einer Verb. $C_{11}H_{14}O_4N_4$ (II.). Kristalle aus A. Zers. sich bei 170—180°. Liefert mit Alkali freies Phenylhydrazin, ist also kein Hydrazon, sondern ein Hydrazid oder Hydrazinsalz. Aus *β*-Trioxydihydromethyluracil entsteht eine isomere *Verb.* $C_{11}H_{14}N_4O_4$ vom F. 125°. Bei Ggw. von Kaliumbicarbonat werden beide Trioxydihydromethyluracile durch $KMnO_4$ zu acetoxalursaurem Kalium oxydiert. Bei Ggw. von Alkali zerfällt die Acetyloxalursäure in Oxalsäure und Acetylharnstoff. Beim Oxydieren mit $KMnO_4$ unter Erwärmen entsteht Oxalursäure. Oxydiert man die durch Erhitzen oder Kochen mit W. aus dem *β*-Trioxydihydromethyluracil dargestellte sirupförmige *Acetylallantursäure* mit Chromsäure, so entsteht *Parabansäure*.

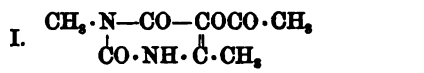
für die Isomerie der beiden Trioxydihydromethyluracile läfst sich noch nicht geben (LIEBIGs Ann. **343**. 133—51. 20/12. [13/10.] 1905. Hannover. Organ.-chem. Lab. d Techn. Hochschule.) POSNER.

Robert Behrend und **Hans Osten**, *II. Über Nitrierung bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid.* Im Anschluſs an die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Darst. des Nitromethyluracils versuchen die Vff., das Nitriergemisch von stärkster Salpetersäure u. P_2O_5 auch in anderen Fällen zu verwenden. Meist bietet jedoch diese Methode keine Vorteile gegen die sonst üblichen Verff. Acetessigester gab in recht guter Ausbeute *Peroxydiisonitrosobernsteinsäureester*. Sehr gut eignet sich das Gemisch zur Darst. von *Nitroweinsäure* u. *Tartronsäure*. 10 g feingepulverte Weinsäure lieferte mit einem Gemisch von 30 g HNO_3 (D. 1,52) und 8 g P_2O_5 14,6 g *Nitroweinsäure*. Läfst man das Gemisch 2 Wochen stehen, so erhält man 8,5 g *Tartronsäure*. Aus 5 g Hydantoin mit 10 ccm HNO_3 u. 4 g P_2O_5 wurden 5—6 g *Nitrohydantoin* erhalten. (LIEBIGs Ann. **343**. 152—55. 20/12. [13/10.] 1905. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Robert Behrend u. **Carl Hufschmidt**, *Die Oxydation der methylierten Methyluracile.* BEHREND u. FRICKE (LIEBIGs Ann. **327**. 257; C. **1903**. II. 349) fanden, daſs bei der Oxydation von Trimethyluracil Oxy-β-dimethyluracil entsteht. Um zu entscheiden, ob die B. dieser Verb. etwa nur von einer Verunreinigung des Trimethyluracils durch β-Dimethyluracil herrührt, wiederholen die Vff. den Vers. mit ganz reinem Trimethyluracil. Da dies in gleicher Weise Oxy-β-dimethyluracil liefert, muſs bei der Oxydation die in α-Stellung befindliche Methylgruppe abgespaltet werden.



I.



Das reine *Trimethyluracil* wurde aus reinem α-Dimethyluracil durch Methylierung mit KOH und CH_3J in wss.-alkoh. Lsg. dargestellt. Kristalle aus A.; F. 111 bis 112°. 4 g hiervon wurden in 250 ccm W. gel. und mit einer 2%ig. Lsg. von 2,74 g $KMnO_4$ u. 1 g Eg. oxydiert. Reines *Oxy-β-dimethyluracil*, $C_6H_8O_2N_2$, bildet rhombische Blättchen vom Zersetzungspunkt 335°. Es liefert bei weiterer Oxydation symmetrischen Methylacetylharnstoff. *α-Dimethyluracil* lieferte bei der Oxydation *Oxymethyluracil*, $C_6H_6O_3N_2$ (kompakte Kristalle) und wahrscheinlich *Oxy-α-dimethyluracil* (feine Nädelchen; F. 254—258°). Die Kristalle des Oxydimethyluracils und seine Acetylverb. werden genau beschrieben. — *β-Dimethyluracil* liefert bei der Oxydation *Oxy-β-dimethyluracil*, $C_6H_8O_2N_2$. Rhombische Blättchen aus W. Zers. sich bei 335°. Färbt sich mit $FeCl_3$ tiefblau. — *Acetyloxy-β-dimethyluracil* (I.) bildet Nadeln vom F. 208—209°, deren kristallographische Eigenschaften beschrieben werden. Identisch mit der aus Trimethyluracil dargestellten Verb. (LIEBIGs Ann. **343**. 155—68. 20/12. [13/10.] 1905. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Robert Behrend und **Karl Hufschmidt**, *Nitrierung des Trimethyluracils.* Wenn man 4 g Trimethyluracil mit einem Gemisch von 7,5 ccm konz. H_2SO_4 und 15 ccm grüner Salpetersäure (10 ccm mit Stickoxyden gesättigte HNO_3 vom D. 1,4 + 5 ccm W.) übergieſst und 12 Stdn. stehen läfst, entsteht *Nitrodimethyluracilcarbonsäure*, $C_7H_7O_6N_3 + 2H_2O$, vom F. 139—140° unter Zers., und *Nitrodimethyluracil*, $C_6H_7O_4N_3$, vom F. 150—154°. Die Nitrodimethyluracilcarbonsäure entsteht

hat. F. 168° unter Zers. Durch Reduktion dieses grünen Körpers mit Zinn und HCl entsteht bei Eiskühlung ein in W. wl., bei Wasserkühlung ein ll. Körper. Die wl. Verb. hat die Zus. $C_7H_9O_2N_4$, $C_{14}H_{18}O_6N_8$ oder $C_7H_{10}O_2N_4$. F. 227° unter Gasentw., unl. in A. und Ä., l. in KOH unter Zers. Läfst sich aus konz. HCl oder H_2SO_4 umkristallisieren. Dunkelgelbe Nadeln aus Eg. Die ll. Verb. bildet lange, verfilzte Nädelchen aus A. F. 215°. Hat anscheinend die Zus. $C_7H_9O_4N_3$. Ll. in W., HCl und KOH. $FeCl_3$ gibt intensive Blaufärbung. Liefert eine Acetylverb. vom F. 162—172°. (Liebigs Ann. **343**. 168—75. 20/12. [13/10.] 1905. Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Posner.

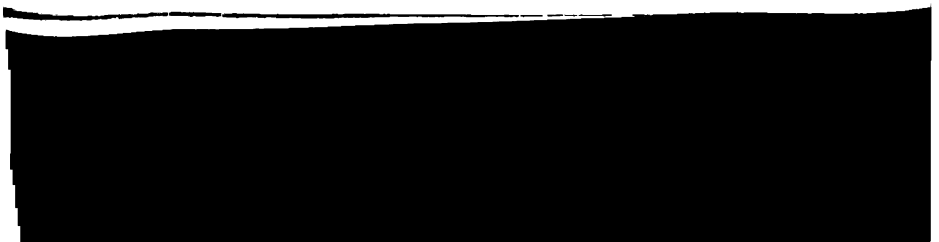
Humphrey Owen Jones, *Die Stereoisomerie substituierter Ammoniumverbindungen.* (Kurzes Ref. nach Proc. Cambridge Chem. Soc. siehe C. **1905**. II. 1726.) Wedekind hat eine grofse Anzahl von Verbb. bezüglich der Stereoisomerie des fünfwertigen Stickstoffs untersucht, aber, mit einer einzigen Ausnahme, selbst gefunden, dafs die für Stereoisomere gehaltenen Verbb. in Wahrheit verschieden zusammengesetzt sind. Die einzige Ausnahme waren das α- und β-Phenylbenzylmethylallylammoniumjodid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 517. 3561; **36**. 1163; **38**. 436; C. **99**. I. 841; **1900**. I. 287; **1905**. I. 750. 1186). Obwohl die Stereoisomerie der letzteren Verbb. von Hantzsch und Horn (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 883; C. **1902**. I. 865) bestätigt worden ist, hat Vf. dieselbe jetzt endgültig widerlegen können (siehe kurzes Ref. l. c.). Die B. des Phenylbenzyldimethylammoniumjodids, das von den genannten Autoren als β-Phenylbenzylmethylallylammoniumjodid angesehen wurde, erklärt sich daraus, das Benzylallylanilin mit Jodmethyl in der Kälte unter Austausch des Allyls gegen eine Methylgruppe reagiert:

$$C_6H_5\cdot N(C_7H_7)(C_3H_5) + 2CH_3J = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2C_7H_7J\cdot + C_3H_5J.$$

Bei 100° wird sowohl die Allyl- wie die Benzylgruppe durch Methyl ersetzt:

$$C_6H_5\cdot N(C_7H_7)(C_3H_5) + 3CH_3J = C_6H_5\cdot N(CH_3)_2J + C_3H_5J + C_7H_7J.$$

Da demnach, mit Ausnahme der optischen Isomeren, nun keine Isomeren irgendwelcher quaternären Ammoniumsalze mit einem Stickstoffatom bekannt sind, ist es sehr unwahrscheinlich, dafs bei der Addition von Alkyljodiden an tertiäre Amine derartige Isomere überhaupt entstehen können. Vf. ersetzt daher die bisherigen Hypothesen von Van't Hoff, Willgerodt und Wedekind über die *Konfiguration des fünfwertigen Stickstoffs* durch eine neue, die alle jetzt bekannten Tatsachen erklärt. Die Annahme Wedekinds, dafs das Centrum der Aktivität tetraedrische Gruppierung besitzen mufs, ist überflüssig. Notwendig ist nur die Annahme einer Asymmetrie, u. diese ist bei jeder Gruppierung $Nabcd X$ vorhanden, wenn die fünf Radikale nicht in einer Ebene mit dem Stickstoffatom liegen. Die einfachste Erklärung ergibt sich, wenn man annimmt, dafs bei der B. von Ammoniumsalzen aus Aminen ein Wechsel der Gleichgewichtlage (der „Valenzlagen") eintritt. Die drei Gruppen des dreiwertigen Stickstoffatoms liegen in einer Ebene mit dem Stickstoffatom, während die Verbb. des fünfwertigen Stickstoffs eine „pyramidale" Konfiguration besitzen. Bei dem Valenzwechsel gruppieren sich die Radikale zur beständigsten Konfiguration, und diese ist für die gleichen fünf Radikale immer die gleiche und unabhängig von der Reihenfolge der Einführung der einzelnen Radikale. Optische Isomerie ist daher die einzige, die durch die räumliche Konfiguration der Gruppen um das Stickstoffatom entstehen kann. Das Verhalten des asymmetrischen Stickstoffs gleicht in dieser Beziehung völlig dem des asymmetrischen Kohlenstoffs. Wenn in einer Verb., welche ein



Stickstoffatome vier paarweise enantiomorphe Verbb. entstehen, was aber experimentell noch nicht realisiert worden ist. (J. Chem. Soc. London **87**. 1721—35. Nov. 1905. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) POSNER.

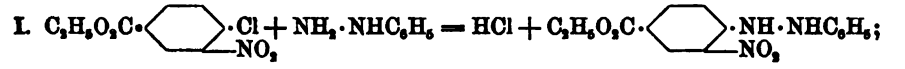
O. Anselmino, *Über die Salzbildung von aromatischen Basen mit Dicarbonsäuren.* (Vgl. Ber. Dtsch. pharm. Ges. **13**. 494; C. **1904**. I. 505.) Vf. hat das Verhalten einer weiteren Reihe von aromatischen Basen gegen Oxalsäure u. Bernsteinsäure in bezug auf die Salzbildung untersucht, in der Bildungsmöglichkeit u. Beständigkeit der Salze eine Gesetzmäßigkeit aber nicht feststellen können. Es bilden nur saure Oxalate: o-Anisidin, m-Nitranilin; nur neutrale Oxalate: asymm. m-Xylidin, o- u. m-Aminobenzoesäure; saure u. neutrale Oxalate: Anilin, o-, m- u. p-Toluidin, p-Anisidin, p-Phenetidin, Pseudocumidin, p-Aminobenzoesäure, α- u. β-Naphtylamin. Von den sauren Oxalaten bleiben beim Kochen mit Alkohol sauer: die Salze des m- und p-Toluidins, Pseudocumidins; es werden neutral: die Salze des Anilins, o-Toluidins, p-Anisidins, p-Phenetidins, der p-Aminobenzoesäure, des α- u. β-Naphtylamins; es kondensieren sich dabei: die Salze des o-Toluidins, o-Anisidins, der o-Aminobenzoesäure, des m- und p-Nitranilins, α- und β-Naphtylamins. Saure Succinate bilden: Anilin, o- und p-Toluidin, o- und p-Anisidin, asymm. m-Xylidin, β-Naphtylamin.

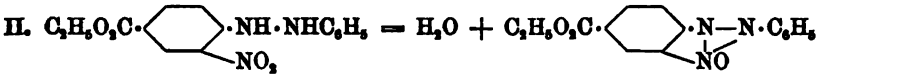
Oxalate: Saures o-Toluidinsalz, $C_9H_{11}O_4N$, F. 171°. Neutrales o-Toluidinsalz, $C_{16}H_{20}O_4N_2$, F. 167°. — Neutrales asymm. m-Xylidinsalz, $C_{18}H_{24}O_4N_2$, F. 167°. — Saures Pseudocumidinsalz, $C_{11}H_{15}O_4N$, F. 179°. Neutrales Pseudocumidinsalz, $C_{20}H_{28}O_4N_2$, F. 183°. — Neutrales m-Aminobenzoesäuresalz, $C_{16}H_{16}O_8N_2$, F. 246°. — Saures p-Aminobenzoesäuresalz, $C_9H_9O_6N$, F. $>$275°. Neutrales p-Aminobenzoesäuresalz, $C_{16}H_{16}O_8N_2$, F. $>$275°. — Saures p-Phenetidinsalz, $C_{10}H_{13}O_5N$, F. 201°. Neutrales p-Phenetidinsalz, $C_{18}H_{24}O_6N_2$, F. 201°. — Saures β-Naphtylaminsalz, $C_{12}H_{13}O_4N$, F. 176°. Neutrales β-Naphtylaminsalz, $C_{22}H_{24}O_4N_2$, F. 181°.

Saure Succinate: o-Toluidinsalz, $C_{11}H_{15}O_4N$. — Asymm. m-Xylidinsalz, $C_{12}H_{17}O_4N$. — o-Anisidinsalz, $C_{11}H_{15}O_5N$. — β-Naphtylaminsalz, $C_{14}H_{17}O_4N$.

Kondensationsprodd.: *Oxal-o-toluidsaures o-Toluidin*, $C_{16}H_{18}O_5N_2$, F. 153°. — *Oxal-o-anisidsäure*, $C_9H_9O_4N$, F. 159°. — *m-Nitrooxanilsäure*, $C_8H_6O_5N_2$, F. 158°. — *p-Nitrooxanilsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, F. 168°. — *β-Naphtyloxaminsaures β-Naphtylamin*, $C_{22}H_{22}O_5N_2$. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 422—26. [24/11. 1905.] Greifswald. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

A. Werner und **W. Peters**, *Über die Kondensation von Phenylhydrazin mit p-Chlor-m-nitrobenzoesäureester.* (Vgl. WERNER u. STIASNY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3256; C. **1900**. I. 180.) Die Verss. der Vff. bezweckten, das später von BAMBERGER und HÜBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3818; C. **1904**. I. 16) erhaltene *o-Nitrasobensol* aus p-Chlor-m-nitrobenzoesäureester u. Phenylhydrazin auf folgende Weise darzustellen: 1. Kondensation zum Hydrazokörper (I.); 2. Überführung des

I. 

II. 

Hydrazokörpers in den Azokörper; 3. Elimination der Carboxylgruppe. Die Darst. wurde aber vereitelt dadurch, daß sich die in o-Stellung befindliche NO_2-Gruppe

krist. Phenylhydrazin, während mit käuflichem Phenylhydrazin sofort der Aznitrosokörper sich bildet.

Experimenteller Teil. *Phenylaznitrosobenzolcarbonsäure*, $C_{13}H_9O_3N_3$ = $HO_2C \cdot C_6H_3 : N_2O \cdot C_6H_5$; der Ester entsteht aus käuflichem Phenylhydrazin (2 Mol.) und p-Chlor-m-nitrobenzoesäureester (1 Mol.) bei zweistündigem Erhitzen auf 90° unter Vermeidung des Überhitzens. Seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 250°, unl. in W.; l. in Ä., A., Bzl., Chlf. u. Eg. — K-Salz, Kristalle (aus A.). — *Äthylester*, $C_{15}H_{13}O_3N_3$; nadelförmige Kristalle (aus verd. A.), F. 105°, ll. in Ä., A., Bzl. und Eg., unl. in HCl. — *Hydrazid*, $C_{13}H_{11}O_2N_5$; aus dem Ester und käuflichem, 50%igem Hydrazinhydrat; gallertartige Flocken (aus A. oder Ä., Chlf., Eg., Bzl. und Aceton), F. 220°. — *Azid*, $C_{13}H_9O_2N_6$ = $N_3 \cdot CO \cdot C_6H_3 : N_2O \cdot C_6H_5$; aus 1 g Hydrazid, gelöst in 50 ccm h. W., etwas mehr als der berechneten Menge $NaNO_2$ und verd. Essigsäure bei 0°. Gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 140°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. und Eg. — *Phenylaznitrosobenzolurethan*, $C_{15}H_{14}O_3N_4$ = $C_2H_5O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3 : N_2O \cdot C_6H_5$; aus Phenylaznitrosocarbonsäureazid bei 5—6-stdg. Erwärmen der absolut-alkoh. Lsg. am Rückflußkühler. Schwach gelbgefärbte Nadeln, F. 215°, l. in h. W. und A., in Ä., Bzl., Chlf. und Aceton. — *Aminophenylaznitrosobenzol*, $C_{12}H_{10}ON_4$ = $H_2N \cdot C_6H_3 : N_2O \cdot C_6H_5$; aus Phenylaznitrosobenzolurethan, gelöst in absol. A. und überschüssiger alkoh. NaOH bei lebhaftem Sieden auf dem Sandbad; goldgelbe Blättchen; grünlichgelbe, nadelförmige Kristalle (aus A.), F. 180°, l. in A., Ä., Eg. und in Bzl. — HCl-Salz; farblos, zll. in W. — *Acetylverb.*, $C_{14}H_{12}O_2N_4$; aus der Aminoverb. mit k. überschüssigem Essigsäureanhydrid; farblose, glänzende Nadeln (aus h. W.), F. 233°, l. in h. W., A., Ä., Aceton u. Bzl. — *Phenylaziminobenzolcarbonsäure*, $C_{13}H_9O_2N_3$ = $C_6H_5 \cdot N_3 : C_6H_3 \cdot CO_2H$; der Ester entsteht aus 1 g Phenylaznitrosobenzolcarbonsäureester u. 2 g $SnCl_2$ in 10 g konz. HCl, bei ½-stdg. Erhitzen bis fast zum Sieden. — Sublimiert in Nadeln, F. 232°, sll. in Ä., A. und Eg. — *Äthylester*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$, Nadeln (aus A.), F. 84°, ll. in Ä., A., Bzl., Eg. und Aceton.

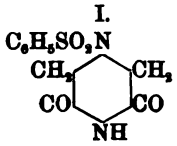
o-Nitrohydrazobenzol-p-carbonsäureäthylester, $C_{15}H_{15}O_4N_3$ = $C_2H_5O_2C \cdot (NO_2)C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$; aus (2 Mol.) reinem, kristallisiertem Phenylhydrazin und (1 Mol.) m-Nitro-p-chlorbenzoesäureester bei 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad; gelbrote Kristalle (aus A.), F. 129°, ll. in A., Ä., und Aceton; gibt, gelöst in sd. absol. A., mit gelbem HgO *o-Nitroazobenzol-p-carbonsäureäthylester*, $C_{15}H_{13}O_4N_3$; rote Nadeln, F. 139°; gibt mit Hydrazinhydrat das Azid der Phenylaznitrosobenzolcarbonsäure. — Die freie *o-Nitroazobenzol-p-carbonsäure*, $C_{13}H_9O_4N_3$ = $HO_2C \cdot (NO_2)C_6H_3 \cdot N_2C_6H_5$, bildet rote Nadeln (aus A.), F. 215°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 185—92. 27/1. [2/1.] Zürich. Univ.-Lab.) BLOCH.

Treat B. Johnson u. **Elmer V. Mc Collum**, *Einige Derivate des Benzolsulfaminoacetonitrils.* Bei Verss. zur Darst. von Derivaten des Adrenalins haben Vff. *Benzolsulfosarkosin*, $C_9H_{11}SO_4N(CH_3)CH_2CO_2H$, dargestellt. Diese S. kann leicht aus Benzolsulfaminoacetonitril (vgl. KNOEVENAGEL u. LEBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4094; C. **1904**. II. 1727) durch Behandlung mit CH_3J u. $NaOC_2H_5$ u. Verseifen des entstandenen *Benzolsulfomethylaminoacetonitrils* durch HCl oder H_2SO_4 erhalten werden. Durch Kondensation des Benzolsulfosarkosins mit Brenzkatechin hofften Vff. zu Benzolsulfoderivaten des Adrenalins gelangen zu können. Weder durch $ZnCl_2$, noch durch $POCl_3$ konnte eine solche Kondensation bewirkt werden. Die S. bleibt vollkommen unverändert. Gleich negativ verliefen Verss. zur Kondensation von Benzolsulfaminoessigsäure mit Brenzkatechin. Außer dem Benzolsulfomethylaminoacetonitril wurde eine Reihe analoger Nitrile dargestellt. Mit Aus-

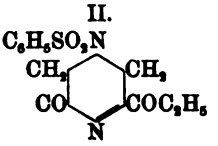
können. Während bei den niedrigeren aliphatischen Derivaten die Verseifung schon auf dem Wasserbade bewirkt werden kann, ist bei den höheren aromatischen Derivaten Erhitzung auf hohe Temperaturen im Rohr erforderlich.

Benzolsulfaminoacetonitril wird durch Chloressigsäureester bei Gegenwart von $NaOC_2H_5$ nahezu quantitativ in *Benzolsulfocyanmethylaminoessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot SO_2N(CH_2CN)CH_2CO_2C_2H_5$, übergeführt. Die beim Verseifen dieses Esters mit verd. NaOH entstehende Benzolsulfocyanmethylaminoessigsäure wird augenblicklich in ein isomeres *Piperasinderivat* (I.) umgelagert. Daſs tatsächlich eine molekulare Umlagerung stattgefunden hat, geht daraus hervor, daſs das aus dem Verseifungsprod. erhaltene Ag-Salz bei Einw. von C_6H_5J ein mit dem ursprünglichen Ester nicht identisches *Äthylderivat* (II.) liefert. Diese Umlagerung ist analog der Umlagerung von o-Cyanbenzoesäure in Phtalimid (HOOGEWERF u. VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**. 93; C. **92**. II. 708) und den von BARON, REMFREY u. THORPE (J. Chem. Soc. London **23**. 1730; C. **1905**. I. 592) beschriebenen Umlagerungen des α-Cyan-β-iminoglutarsäuremonoäthylesters u. der γ-Carbäthoxy-γ-cyanacetessigsäure.

I.



II.



Wie HEDIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3196; C. **91**. I. 23) beobachtet hat, kann Benzolsulfaminoessigsäure mit HCl oder H_2SO_4 gekocht werden, ohne daſs Zers. eintritt. Die am N substituierten Benzolsulfaminoessigsäuren sind gleichfalls sehr beständig und können nur schwer hydrolysiert werden. Wird Benzolsulfomethylaminoessigsäure mit konz. HCl gekocht, so entsteht das *benzolsulfosaure Salz des Sarkosins*, $C_6H_5SO_2OHNH(CH_3)CH_2CO_2H$. Ein analoges Verhalten ist von SCHOTTEN und SCHLÖRMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3692; C. **92**. I. 207) bei der Benzolsulfaminovaleriansäure beobachtet worden. E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 6124; C. **1905**. I. 809) hat gezeigt, daſs Hippursäure in Acetylchlorid durch PCl_5 in Hippurylchlorid übergeführt wird. Aus der Benzolsulfaminoessigsäure wird unter gleichen Versuchsbedingungen Benzolsulfochlorid erhalten. Dieses Resultat ist in Anbetracht der Beständigkeit der Benzolsulfaminoessigsäure beim Erwärmen mit HCl besonders auffallend.

Experimentelles. *Benzolsulfaminoacetonitril*, $C_6H_5SO_2NHCH_2CN$. B. Schwefelsaures Aminoacetonitril wird in W. gelöst, die Lsg. mit einer Schicht Bzl. bedeckt und abwechselnd in kleinen Mengen Benzolsulfochlorid u. KOH zugefügt. Nadeln (aus Bzl.), F. scharf 80° (vgl. dagegen KNOEVENAGEL u. LEBACH l. c.). — *Benzolsulfomethylaminoacetonitril*, $C_9H_{10}O_2N_2S$, entsteht, wenn Benzolsulfaminoacetonitril in A., der die berechnete Menge $NaOC_2H_5$ enthält, gelöst, und die Lsg. mit der äquimol. Menge CH_3J erwärmt wird. Platten (aus W.), F. 97°. Das Nitril geht beim Erwärmen mit konz. HCl auf dem Wasserbade in *Benzolsulfomethylaminoessigsäure*, $C_9H_{11}O_4NS$, über. Prismen (aus W.), F. 179°, ll. in A. Durch Verestern mit A. und H_2SO_4 wurde *Benzolsulfomethylaminoessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_4NS$, erhalten. Auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl, Kp_{15}. 215—216°. Bei zweistünd. Erhitzen mit konz. wss. NH_3 auf 150—155° bleibt Benzolsulfomethylaminoessigsäure unverändert, bei 15-stünd. Kochen mit HCl geht sie in *benzolsulfosaures Sarkosin*, $C_9H_{13}O_6NS$ (Prismen aus W., F. 136—137°), über. — *Benzolsulfoäthylaminoacetonitril*, $C_6H_5SO_2N(C_2H_5)CH_2CN$, Öl, Kp_{21}. 225—235° unter geringer Zers. — *Benzolsulfoäthylaminoessigsäure*, $C_{10}H_{13}O_4NS$. Farblose Platten (aus W.), F. 116°. — *Benzolsulfo-n-propylaminoacetonitril*, $C_6H_5SO_2N(C_3H_7)CH_2CN$, Öl, das ohne weitere Reinigung in *Benzolsulfo-n-propylaminoessigsäure*, $C_{11}H_{15}O_4NS$, übergeführt wurde.

Lösungsmitteln. — *Benzolsulfocarbäthoxyaminoacetonitril*, $C_6H_5SO_2N(CO_2C_2H_5)CH_2CN$. B. Nach KNOEVENAGEL u. LEBACH (l. c.) dargestelltes K-Salz des Benzolsulfaminoacetonitrils wird in Bzl. suspendiert u. mit der äquimol. Menge Chlorameisensäureäthylester 10—12 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nadeln (aus A.), F. 83—85°, unl. in W. Wird beim Kochen mit 20%ig. NaOH in Benzolsulfaminoacetonitril zurückverwandelt. — *Benzolsulfobenzylaminoacetonitril*, $C_6H_5SO_2N(CH_2 \cdot C_6H_5)CH_2CN$, wird in der üblichen Weise aus Benzolsulfaminoacetonitril u. Benzylchlorid erhalten. Farblose Prismen (aus verd. A.), F. 68—70°, ll. in Bzl., A., unl. in W. — *Benzolsulfobenzylaminoessigsäure*, $C_{15}H_{13}O_4NS$, Nadeln (aus Eg. durch W. gefällt), sll. in A., Eg., unl. in Wasser. — *Benzolsulfo-p-nitrobenzylaminoacetonitril*, $C_6H_5SO_2N(CH_2C_6H_4NO_2)CH_2CN$, Prismen (aus A.), F. 123—125°, ll. in h. A. — *Benzolsulfo-p-nitrobenzylaminoessigsäure*, $C_{15}H_{14}O_6N_2S$, kann aus dem Nitril nur durch 5-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 145—150° erhalten werden. Haarförmige Nadeln (aus A.), F. 210—212° unter Zers. Bleibt bei 6-stünd. Erhitzen mit HCl auf 170—180° unverändert. — *Benzolsulfocyanmethylaminoessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot SO_2N(CH_2CN)CH_2CO_2C_2H_5$. B. Analog wie beim Benzolsulfocarbäthoxyaminoacetonitril aus Benzolsulfaminoacetonitril und Chloressigsäureester. Nadeln (aus Bzl. + PAe.); F. 68—70°. Wird der Ester mit NaOH-Lösung auf 53° erwärmt, bis alles gelöst ist, so scheidet sich beim Ansäuern *2-6-Diketo-4-benzolsulfopiperazin*, $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ (I.), aus. Prismen, F. 198—199°, unter starkem Aufbrausen. Ist gegen H_2SO_4 sehr beständig und wird nach 3stünd. Stehen einer Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. unverändert ausgefällt. Aus einer Lsg. in NaOH fällt bei Zusatz von $AgNO_3$ das Ag-Salz. Bei 2-stündigem Erhitzen mit konz. HCl auf 140—150° wird *Imidodiessigsäure*, $NH(CH_2CO_2H)_2$ (gedrungene Prismen, Zersetzungspunkt 225 bis 240°), gebildet. — *2-Äthoxy-4-benzolsulfo-6-ketopiperazin*, $C_{12}H_{14}O_4N_2S$ (II.), entsteht, wenn das Ag-Salz des Diketobenzolsulfopiperazins mit C_2H_5J in Ä. 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird. Pyramiden (aus A.), F. 130—132°. Bei 2,5-stünd. Erhitzen mit C_2H_5J auf 150° findet keine Umlagerung statt. — *Benzolsulfobenzoylaminoacetonitril*, $C_6H_5SO_2N(COC_6H_5)CH_2CN$, Nadeln (aus A.), F. 110—112°. Geht beim Kochen mit konz. HCl in ein Gemisch aus Benzoesäure und Benzolsulfaminoessigsäure über. — *Carbäthoxyaminoacetonitril*, $C_5H_6O_2 \cdot CNHCH_2CN$, entsteht, wenn eine wss. Lsg. des Sulfats des Aminoacetonitrils in der Kälte abwechselnd mit NaOH u. Chlorameisensäureester behandelt wird. Wird als Öl erhalten, das nach dem Reinigen durch Dest. kristallisiert. Prismen (aus PAe.), F. 48—50°, Kp_{35}. 175°. (Amer. Chem. J. **35**. 54—67. Jan. 1906. [20/6. 1905.] New-Haven. Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

C. H. Sluiter, *Nitrosophenol oder Chinonoxim*. Bereits beim Studium der einschlägigen Literatur ist Vf. zu dem Schluſs gedrängt worden, daſs die von JULIUS SCHMIDT in seiner Monographie über die Nitrokörper (Vorträge von F. B. AHRENS, S. 35) ausgesprochene und scheinbar von den meisten Forschern angenommene Ansicht über die Natur des Nitrophenols und seiner Salze falsch ist, und vielmehr der freien S. die Konstitution $ON \cdot C_6H_4 \cdot OH$ als wahres Nitrosophenol zukommt, während die Metallsalze als Chinonderivate, $O{=}C_6H_4{=}NOMe$, aufzufassen sind. Die Synthese der freien S. in ionisierendem Mittel aus Chinon u. Hydroxylaminchlorhydrat (H. GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 213) und ihres Salzes aus alkalischer Nitrosodimethylanilinlsg. durch Wasserdampf (A. BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 963) sprechen zwar für die SCHMIDTsche Auffassung, wenn man keine H-Wanderung annehmen will, die Darstellung des Chinonoximäthyläthers aber aus Nitrosophenolkalium in absol. äth. Suspension und Jodäthyl (J. L. BRIDGE, LIEBIGs Ann. **277**. 79; C. **93**. II. 970) spricht um so mehr dafür

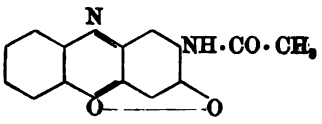
Nitrophenol mit Ammoniumsalzen zeigt, daſs das Nitrosophenol sich wie eine wirkliche Nitrosoverb. verhält. Zu demselben Schluſs führt die Beobachtung der Färbungen. Nitrosophenol erhält man leicht gelb oder fast weiſs, wenn man die aus absol. äth. Lsg. gefällten, an der Luft unbeständigen grünen Kristalle des Ammoniumsalzes in einen evakuierten, mit konz. H_2SO_4 beschickten Exsikkator bringt. Die Lsgg. in dissociierenden Mitteln, wie W., A., Ä., sind grün, die in nicht dissociierenden Mitteln, wie Bzl., CS_2 u. Chlf., sind mehr gelblich. Dasselbe beobachtet man aber für die anderen aromatischen Nitrosokörper, die bimolekular weiſs, monomolekular grün sind.

Über die Farbe der Salze gingen die Ansichten bisher auseinander. Vf. schlieſst aus seinen Verss., daſs das wasserfreie K-Salz rot ist, während das Monohydrat grün erscheint. Die Molekulargewichtsbestst. zeigen, daſs das Nitrosophenol in Bzl.-Lsg. zu 50% dimolekular vorkommt, in äth. Lsg. nur monomolekular. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 8—11. [Juli 1905.] Leipzig. Chem. Lab. von HANTZSCH.)

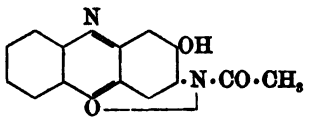
LEIMBACH.

F. Kehrmann, *Über Oxydationsprodukte von o-Aminophenolen*. In Gemeinschaft mit **M. Mattisson**, **W. Urech** und **E. Bühler** hat Vf. o-Aminophenol und o-Aminokresole der Oxydation mittels Luftsauerstoffs bei Abwesenheit von Säure unterworfen. Es wurden 2 g *o-Aminophenol* in $^1/_2$ l h. W. gelöst und bei Wasserbadwärme Luft durch die Fl. gesaugt, bis der bald entstehende dunkelbraune, kristallinische Nd. sich nicht mehr vermehrte. Das getrocknete Prod. wurde mit Bzl. extrahiert. Die Benzollsg. enthielt dann zwei isomere Verbb., welche in Form ihrer *Acetylderivate* durch fraktionierte Kristallisation aus Eg. getrennt werden konnten. Die in gröſserer Menge vorhandene *Acetylverb.* $C_{14}H_{10}O_3N_2$ bildet rotbraune Blätter, F. 275°, die andere, etwas schwerer l., ziegelrote Nadeln, F. 285°. Die Konstitution der Verbb. ist durch die Formeln I. u. II. auszudrücken. Durch Erwärmen mit 50%ig. H_2SO_4 werden beide Verbb. verseift. Auf Zusatz von W. erhält man aus beiden bräunlichblutrote Lsgg., welche sich durch ihr Verhalten gegen salpetrige S. unterscheiden. Die aus dem Körper vom F. 275° erhaltene Lsg. trübt sich nach Zus. von $NaNO_2$ rasch ohne Gasentw. und scheidet unter Entfärbung der Mutterlauge eine *Verb.* $C_{12}H_7O_3N_3$ (gelblichrote Nadeln aus A. + Bzl., Zersetzungspunkt 175°) aus. Die aus dem Acetylderivat vom F. 285° entstehende Lsg. entwickelt hingegen mit $NaNO_2$ heftig Gas, ohne B. eines Nd. Die Rkk. werden noch genauer untersucht.

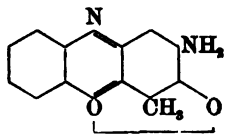
I.



II.



III.



Durch Oxydation einer mit Ammoniumcarbonat alkalisch gemachten wss. Lsg. von *o-Amino-o-kresol*-Chlorhydrat mit Luft wurde eine *Verb.* $C_{14}H_{12}O_2N_2$ erhalten, die wohl als Aminodimethylphenazoxon der Formel III. anzusehen ist. Rote, violettglänzende Schuppen aus A. + Bzl., unl. in W. und Laugen, in konz. H_2SO_4 fuchsinrot l., die Lsg. wird auf Zusatz von W. bräunlichrot; salpetrige S. erzeugt in der schwefelsauren Lsg. einen orangefarbenen kristallinischen Nd.

Aus *o-Amino-m-kresol* wurde durch Oxydation mit Luftsauerstoff eine *Verb.* $(C_7H_7ON)_2$ erhalten, dunkelorangerote Kristalle mit bläulichem Schimmer, F. 176°, unl. in W., ll. in organischen Mitteln, ll. in verd. SS., sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$, rotbraune Kristalle. Pt-Salz, $(C_{14}H_{14}$

$O_2N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, braunrote Kristalle, fast unl. in W. Dichromat, $(C_{14}H_{14}O_2N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$, rote Kristalle. Nitrat, $C_{14}H_{14}O_2N_2 \cdot HNO_3$, rotbraune Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 134—38. 27/1. 1906. [27/12. 1905.] Genf. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Hantzsch u. **C. H. Sluiter**, *Zur Kenntnis der isomeren Nitrosoorcine.* Die beiden von HENRICH entdeckten Modifikationen des *Nitrosoorcins* besitzen, wie von HENRICH (Monatshefte f. Chemie **18**. 173; C. **97**. I. 1093) vermutet u. von den Vff. jetzt festgestellt worden ist, in wss. Lsg. verschiedene Leitfähigkeiten. Damit ist erwiesen, daſs beide Formen wahre chem. Isomere darstellen, obschon sie sich gegen chem. Reagenzien im wesentlichen gleich verhalten. Für die rote Form wurde gefunden $k = 0{,}051$, für die gelbe $k = 0{,}037$; erstere ist also erheblich stärker sauer. Die wss. Lsg. der gelben Form ist orangegelb, diejenige der roten orangerot. Die Beständigkeit dieser Lsgg. ist um so gröſser, je reiner die verwendeten Präparate sind. Bei Zusatz von A. nehmen beide Lsgg. dieselbe Leitfähigkeit an (infolge gegenseitiger Umwandlung). Verdampft man die wss. Lsg. bei Zimmertemperatur im Vakuum, so bleiben identische Gemische der roten und der gelben Form zurück; verdampft man aber bei 60—70°, so bleibt nur die gelbe Form aus beiden Lsgg. zurück. Verschiedene Salze konnten aus den beiden Nitrosoorcinen nicht gewonnen werden. Das aus beiden Formen entstehende Ammoniumsalz $C_7H_6O_2N$ ist hellrot. Versetzt man sehr verd. Lsgg. des K-Salzes mit der theoretischen Menge Salzsäure, so daſs alles in Lsg. bleibt, so ist in dieser zufolge der Leitfähigkeit best. die gelbe Form enthalten. Zu einer sicheren Konstitutionsbest. der beiden Formen reichen die bisherigen Verss. noch nicht aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 162—66. 27/1. [2/1.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

A. Bistrzycki und **B. v. Siemiradzki**, *Über Kohlenoxydabspaltungen im allgemeinen.* Die Beobachtung, daſs eine Reihe von tertiären SS. beim Lösen in konz. H_2SO_4 sehr leicht CO abspalten, veranlaſste die Vff., die Literatur über andere CO-Abspaltungen zusammenzustellen u. weitere Verss. über diese Rk. zu machen. Es handelt sich dabei um die Eliminierung von in den Mol. der betreffenden Substanzen bereits vorhandenen Carbonylgruppen, nicht um die B. von CO durch Oxydation. — Die bisher bekannten CO-Abspaltungen mit konz. H_2SO_4 lassen sich in 7 Gruppen einteilen: 1. Aus Ameisensäure u. ihren nächsten Derivaten; 2. α-Oxysäuren und ihren Derivaten; 3. Oxalsäure und ihren direkten Abkömmlingen; 4. weiteren α-Dicarbonylverbb.; 5. tertiären SS.; 6. sekundären und primären SS., die nicht den Gruppen 2 und 4 angehören; 7. aus Ketonen und Aldehyden. In den meisten Fällen entwickelt sich nebenbei SO_2, öfters auch CO_2.

Folgende CO-Abspaltungen mit konz. H_2SO_4 wurden neu gefunden, bezw. nachgeprüft: *Diphenylenglykolsäure* gibt bei 180° verhältnismäſsig wenig CO. — Sirupförmige *Milchsäure* liefert bei 130° reichlich CO. — *α-Methoxyphenylessigsäure* löst sich in k., konz. H_2SO_4 mit gelber, allmählich dunkelgrün werdender Farbe; bei ca. 100° erfolgt Schwärzung. Aus 2 Mol. S. entsteht dabei annähernd 1 Mol. CO. — *Mandelsäure* löst sich mit gelblicher, bei 60—70° dunkelgrün u. schlieſslich schwarz werdender Farbe; schon von 35° ab entwickelt sich CO. — *o-Methoxyphenoxyessigsäure* gibt von 100—110° an unter Schwärzung CO. — Die Lsg. von *α-Alanin* bleibt auch beim Erhitzen farblos; eine stärkere CO-Entw. erfolgt erst von 180° an, kann aber bei der hohen Temperatur auch durch Oxydation der Methylengruppe verursacht sein. — *β-Alanin* liefert bis 230° weder CO, noch SO_2. — *Oxamid* gibt fast quantitativ Ammoniumsulfat und gleiche Volumina CO und CO_2. — *Brenztraubensäure* zers. sich schon bei 60—80° unter Entw. von CO. — *Benzoylameisensäure* (vgl. CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 631) spaltet sich glatt in

bei der Zers. der Kampfersäure entspricht der Gleichung:

$$C_8H_{14}(CO_2H)_2 + H_2SO_4 = C_8H_{13}(CO_2H)\cdot SO_3H + CO + 2H_2O.$$

m-Chlor-p-oxytriphenylessigsäure (s. u.) zerfällt schon bei 23° unter B. fast der äquimolekularen Menge CO. — *Kampforonsäure* liefert erst bei hoher Temperatur CO neben viel SO_2. — *Dimethylmalonsäure* färbt sich bei ca. 150° unter SO_2-Entw. dunkel; bei 160—180° entsteht die Hauptmenge des CO. — *Diphenyl-p-tolylessigsäuremethylester* löst sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Orangefärbung u. unter bald beginnender CO-Entw., die beim Erwärmen unter Rotfärbung intensiv wird. — Während *p-Oxytriphenylessigsäure* mit konz. H_2SO_4 von gewöhnlicher Temperatur unter Aufschäumen CO abgibt, läßt *p-Kresyldiphenylessigsäurelakton*, das sich in der w. S. mit anfangs gelblicher, später bordeauxroter Farbe löst, erst bei ca. 200° geringe Mengen CO neben SO_2 entweichen. — *3,5-Dioxytritansäurelakton* (2,4-Lakton? vgl. KOHLHAAS, Dissert. Marburg, 1905) entwickelt bei 100° schwach, bei höherer Temperatur stärker CO. Laktone von tertiären Phenolsäuren können also gegen H_2SO_4 sehr beständig sein, während die freien, tertiären SS. dies in der Regel nicht sind.

Die untersuchten sekundären SS. spalten CO schwerer und unvollständiger ab als die entsprechenden tertiären, die primären in noch geringerem Grad oder gar nicht. — *p-Oxydiphenylessigsäure* löst sich in k. H_2SO_4 mit blaßgelber, beim Erwärmen dunkelorangebraun, dann rotbraun werdender Farbe. Von 55° ab entsteht wenig CO, von 120° an reichlicher neben SO_2. — Die *Diphenylessigsäure* gibt eine grünlichgelbe, beim Erhitzen gelblichbraun werdende Lsg., unter Entw. von CO. — Viel weniger CO (neben SO_2) lieferte die *Phenylessigsäure*. — *Palmitinsäure* gibt bei 160—180° beträchtliche Mengen CO, verkohlt jedoch schon vorher stark unter B. von viel SO_2. — *o-Hydrocumarsäure* entwickelt auch beim Erhitzen auf 230° kein CO und nur Spuren SO_2. — Von Ketonen wurde untersucht *Pentadecyl-p-tolylketon*, das bei 240° wenig CO u. viel SO_2 entwickelt. — Die B. von CO beim starken Erhitzen von Rohrzucker mit konz. H_2SO_4 ist wahrscheinlich nicht auf Abspaltung von Carbonylgruppen, sondern auf Oxydation zurückzuführen.

Anhang. *m-Chlor-p-oxytriphenylessigsäure*, $C_{20}H_{15}O_3Cl = (C_6H_5)_2C^1(CO_2H)\cdot C_6H_3Cl^3\cdot(OH)^4$, entsteht aus Benzilsäure und o-Chlorphenol mit $SnCl_2$ in sd. Bzl. neben einer sauren, Cl-freien Verb. Farblose, mkr. Täfelchen (aus Bzl.-Lg.), F. 189°; ll. in A., Ä., k. Eg., sd. Bzl. — *Diphenyl-p-tolylessigsäuremethylester*, $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C\cdot(CO_2H)_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, entsteht aus Diphenyl-p-tolylessigsäure, KOH, CH_3J und Methylalkohol bei 100° im Druckrohr; farblose, längliche, mkr. Tafeln (aus Methylalkohol), F. 135°; sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, zll. in sd. Methylalkohol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 51—66. 27/1. 1906. [19/12. 1905.] Freiburg. Schweiz. I. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Arthur Michael, *Zur Isomerie- und Tautomeriefrage*. Veranlaßt durch ERLENMEYER jun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3496; C. **1905**. II. 1629) veröffentlicht Vf. seine Verss. über die Möglichkeit der Unterbringung der Isomeren organischer Verbb. unter die jetzigen Ansichten über Struktur- u. Raumchemie. Der *Formylphenylessigester* (W. WISLICENUS, LIEBIGS Ann. **291**. 147; **312**. 37; C. **96**. I. 1233; **1900**. II. 566) existiert in einer bei 98—100° schmelzenden festen Modifikation; diese entsteht aus der Lsg. des Esters in verd. NaOH u. H_2SO_4 von D. mindestens 1,36; mit verdünnterer S. erhält man ein nicht so schnell festwerdendes Öl, dessen F. nach dem Erstarren zwischen 60 u. 90° variiert, und das anscheinend aus Gemischen dieser Modifikation und einer zweiten besteht, die aus dem Na-Derivat u. CO_2 als Öl ausfällt, das bald erstarrt und bei etwa 50° nicht sehr scharf schmilzt.

welchen sie fast völlig in das fl. Derivat übergehen. Der niedriger schm. Körper ist etwas leichter l. und durch Lösungsmittel leichter in das fl. Tautomere überführbar als der Ester vom F. 100°. — Phenylisocyanat addiert sich schnell zum fl. Ester zu einem bei 59° schmelzenden Prod., das bei 100° sofort, bei gewöhnlicher Temperatur langsam in das Isomere vom F. 116° übergeht; letzteres entsteht auch aus den beiden festen Modifikationen und dem bei 70° schmelzenden WISLICENUSschen Prod., die WISLICENUSschen Schlüsse bezüglich der Klassifizierung der Ester in Enol- und Ketoderivat sind daher nicht mehr haltbar; sämtliche Modifikationen sind Enole und lösen sich gleich leicht in Sodalsg. Der Enolcharakter wurde nachgewiesen durch B. von *Verbindungen mit tertiären Fettaminen*, welche nach Vf. u. **H. D. Smith** eine Unterscheidung von Ketoverbb. gewährt.

Mit **Arthur Murphy jun.** studiert Vf. die *Isomerie der Oxalessigsäure*. Die höher schm. Modifikation hat F. 176—180° (NEF, LIEBIGs Ann. **276**. 230; C. **93**. II. 563; FENTON und JONES, J. Chem. Soc. London **77**. 77; C. **1900**. I. 327), die niedriger schmelzende (MICHAEL und BUCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1792; C. **96**. II. 343; vgl. auch WOHL u. OESTERLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1139; C. **1901**. I. 1272); (F. 150—152°) kristallisiert aus Eg., ist monomolekular, sehr empfindlich gegen Wärme und geht bei 100° oder bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur zum Teil in die höher schmelzende Modifikation (Gemisch F. 164 bis 168°) über; in ein bei gleicher Temperatur schmelzendes Gemisch geht die höher schmelzende Modifikation bei der Aufbewahrung über; die Löslichkeit beider Modifikationen und ihre Na-, Cu- und Ag-Salze sind identisch. — *Oxalessigsäuremethylester* (WISLICENUS, GROSSMANN, LIEBIGs Ann. **277**. 376; C. **94**. I. 14; F. 74 bis 76°) entsteht auch aus dem Ag-Salz und CH_3J; säuert man die Lsg. seines Na-Derivats mit 10%ig. H_2SO_4 bei 0° an, extrahiert mit Ä. und dunstet diesen bei gewöhnlicher Temperatur ab, so erhält man eine neue, bei 85—87° schmelzende, monomolekulare, gegen Wärme sehr empfindliche Modifikation. Sie kann aus niedrig sd. PAe. oder anderen Lösungsmitteln durch Abdunsten derselben im Vakuum umkristallisiert werden, läßt sich bei Zimmertemperatur lange ohne merkliche Änderung aufbewahren, zeigt aber im chemischen Verhalten keine Unterschiede gegenüber der schon bekannten Modifikation. — Bei den Modifikationen der Oxalessigsäure liegt sicher keine Äthylenstereoisomerie im gewöhnlichen Sinne vor; die Ketonatur der S. wird dadurch bewiesen, daß Triisobutylamin (vergl. oben) Oxalessigester zu *„Oxalcitronensäurelaktonester“* polymerisiert, sich aber auch nicht mit diesem Kondensationsprod. verbindet; auch die beiden Modifikationen des Oxalessigsäuremethylesters erleiden ein ähnliche Veränderung u. liefern das gleiche Kondensationsprod. Die Polymerisationsfähigkeit des Oxalessigesters wird also durch organische Basen erhöht. Da die Ketonstruktur des Esters mit den physikalisch-chemischen Resultaten nicht übereinstimmt, will Vf. der Klassifizierung nach physikalisch-chemischen Methoden im Tautomeriegebiet nur dann viel Bedeutung beimessen, wenn sie mit den auf chemischem Wege erhaltenen Resultaten übereinstimmt.

Mit **Murphy** erhielt Vf. auch beim neutralen und kein asymm. C-Atom enthaltenden *Ketodibenzoylacetylmethan* (CLAISEN, LIEBIGs Ann. **277**. 188; **291**. 77; C. **93**. II. 1053; **96**. I. 1192; F. 107—110°) eine isomere Ketoverb. vom F. 147 bis 149°, indem er dem Gemisch aus Enol- und Ketoderivat (aus dem Ketoderivat und 50%ig. Weingeist) oder dem Ketoderivat allein wenig Essigsäure zusetzte oder mit Acetylchlorid oder einem Gemisch desselben mit Ä. übergoß. — Beim Umkristallisieren der alten Form (aus absol. CH_3OH oder A., Chlf. oder CCl_4) enthält die Lsg. das Enolderivat, der bei 126—136° schmelzende Nd. ein Gemisch beider Ketoformen. Aus Äthylenbromid unterhalb 25° kristallisiert die neue Modifikation; sie wird von Bzl. fast sofort enolisiert, auch das CLAISENsche Ketoderivat wird enolisiert; beide

Oxal-, Ameisen- u. Essigsäureester langsamer enolisiert. (Zwischen der Enolisierungskapazität der Säureester u. der Acidität der den Estern entsprechenden SS. scheint ein enger Zusammenhang zu bestehen.) Durch tertiäre Basen allein oder in Ggw. von Lösungsmitteln werden die Ketotautomeren mehr oder weniger rasch und vollständig enolisiert. Wahrscheinlich tritt bei allen Umwandlungen von Enol- in das bei 148° schmelzende Ketoprod. und umgekehrt das bei 110° schmelzende Ketoderivat als Übergangsprod. auf.

Die dargelegten Verhältnisse zwingen zur Revision der Ansichten auch über gewisse andere Isomerien, die bisher als Äthylenstereomerien oder als Stereomerien mit asymm. C aufgefaßt werden konnten, z. B. die *Ketodiacylbernsteinsäureester* erweisen sich als Analoge der Dibenzoylacetylmethane; *γ-Ketodibenzoylbernsteinsäureester* (F. 75°) geht mit Acetylchlorid u. Ä. in das *β*-Derivat (F. 128°) über, der niedriger schmelzende *Ketodiacetbernsteinsäureester* (F. 68°), sowie ein Gemisch der Enolformen geben mit Acetylchlorid die Ketomodifikation vom F. 89°; der Ketodibenzoylbernsteinsäureester vom F. 75° geht durch Triäthylamin in die Ketoform vom F. 128° über, der höher schmelzende Diacetbernsteinsäureester (F. 89°) aber ebenfalls mit Triäthylamin in den Ester vom F. 68°. — Die Äthylenstereomeren nach der VAN'T HOFFschen Hypothese zeichnen sich durch bedeutende Unterschiede im Energiegehalt aus, während dieser bei den isomeren Enolderivaten so nahe zusammen liegt, daß durch die schwächsten chemischen Kräfte (Auflösung) ein Gleichgewicht zwischen tautomeren Formen hergestellt oder aufgehoben werden kann; die charakteristischen Merkmale der Äthylenstereomerie sind bis jetzt bei tautomeren Verbb. nicht aufgefunden worden, das umgekehrte Verhältnis ist nicht minder der Fall. — Vf. kommt dann auf seine Begriffe *Tautomerie* und *Merotropie* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2098; C. **1905**. II. 396) zurück u. bespricht die Ansichten von WISLICENUS und PFIFFER (Z. f. physik. Ch. **48**. 40; C. **1904**. II. 298) über *Crotonsäuren* und Derivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 203—12. 27/1. 1906. [11/12. 1905.] TUFTS Coll. Mass.) BLOCH.

Hans Stobbe, *Nitrophenyldimethylfulgensäuren und ihre gelben Fulgide (14. Abhandlung über Butadiënverbindungen)*. (Vgl. S. 352.) Vf. hat in Gemeinschaft mit **Karl Leuner** die drei *α-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgensäuren* (s. nebenst. Formel) u. ihre *Fulgide* dargestellt. Die B. aus *Dimethylitakonsäureester* und *o-*, *m-*, bezw. *p-Nitrobensaldehyd* vollzieht sich ohne Entstehung von Nebenprodd.

$$(CH_3)_2C : C\cdot CO_2H$$
$$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH : C\cdot CO_2H$$

Die Farbe der drei neuen Fulgensäuren ist weiß bis hellgelb, diejenige ihrer Ba-Salze weiß bis hellgrüngelb. Durch Einw. von Acetylchlorid werden die SS. in ihre gut kristallisierenden, gelben Fulgide verwandelt.

α-o-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgensäure, $C_{14}H_{13}O_6N$, weiße Kristalle mit gelblichem Schein (aus wss. A.), F. 205—207° (Zers.), ll. in Aceton, A., Eg., schwerer in Ä., swl. in Chlf., PAe., W. $Ba\cdot C_{14}H_{11}O_6N + H_2O$, gelblichweiße Kristalle. — *α-o-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgid*, $C_{14}H_{11}O_5N$, gelbe Kristalle, F. 155°; kristallisiert aus Bzl. mit $^1/_2$ Mol. C_6H_6; ll. in Chlf., Eg., A., schwerer in Ä., Bzl., unl. in PAe. — *α-m-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgensäure*, $C_{14}H_{13}O_6N$, grünstichig hellgelbe Kristalle (aus A.), F. 228°, ll. in A., Ä., swl. in Bzl., Chlf., CS_2, PAe. $Ba\cdot C_{14}H_{11}O_6N + H_2O$, weiß. — *α-m-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgid*, $C_{14}H_{11}O_5N$, aus Bzl. entweder benzolhaltige, verwitternde, stark gelbe, oder benzolfreie, luftbeständige, hellgelbe Kristalle. F. 120,5°. — *α-p-Nitrophenyl-δ,δ-dimethylfulgensäure*, $C_{14}H_{13}O_6N$, schwachgelbe Kristalle mit bräunlichem Schein (aus verd. A.). F. 234° (nach vorherigem Sintern). $Ba\cdot C_{14}H_{11}O_6N + H_2O$, grüngelb, wird bei 180° gelb. — *α-p-Nitrophenyl-*

δ,δ-dimethylfulgid, $C_{14}H_{11}O_3N$, gelbe Nadeln (aus Chlf. + A.), hellorangefarbene Kristalle (aus Bzl.). F. 175—177°, ll. in Eg.

In einer Tabelle stellt Vf. die Angaben über Absorptionsspektrum (in Chlf.-Lsg.) und Körperfarbe der Phenyldimethylfulgensäure u. der Triphenylfulgensäure, sowie von deren Nitrosubstitutionsprodd. zusammen. Es zeigt sich, daſs besonders die paraständige Nitrogruppe durch ihren Eintritt in das Mol. Farbverstärkung bewirkt. Der Ersatz von zwei Methylen durch zwei Phenyle bewirkt bei den S. und Salzen keine wesentliche, bei den Fulgiden aber eine erhebliche Verschiebung der Farbe von Gelb nach Rot. Vergleicht man die Farbe jeder S. mit derjenigen ihres Fulgids, so ergibt sich, daſs aus den weiſsen, bezw. hellgelben Monoarylfulgensäuren gelbe bis hellorange Fulgide, hingegen aus den ebenfalls weiſsen bis gelben Triarylfulgensäuren orange bis rubinrote Fulgide entstehen. Derselbe chemische Vorgang (Anhydrisierung) erzeugt also aus nahezu gleichfarbigen Verbb. ganz verschiedenfarbige Derivate. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 292—98. 27/1. [12/1.] Leipzig Univ.-Lab.) PRAGER.

G. Blanc, *Über den α- u. β-Kampfolytalkohol.* Durch Reduktion des β-Kampfolytsäureesters mittels Na in Ggw. von W. entsteht der *β-Kampfolytalkohol* (I.), Kp. 197°. Wird die Reduktion jedoch in alkoh. Lsg. ausgeführt, so bildet sich in einer Ausbeute von 60% *β-Dihydrokampfolytalkohol*, farblose, etwas dickliche Fl., Kp. 198°, $D^{4}_{21,5}$. 0,9056, $n_D^{21,5}$ = 1,4641, Mol.-Refr. = 43,25 (berechnet 42,95). In wenig guter Ausbeute (20—25%) erhält man den β-Dihydrokampfolytalkohol durch Reduktion des Amids: das nicht in Rk. getretene Amid wird als *Dihydro-β-kampfolytsäureamid*, F. 165°, wiedergewonnen. *Brenztraubensäureester*, $C_8H_{15}\cdot CH_2O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$, bewegliche Fl. von durchdringendem, wenig angenehmem Geruch, Kp. 140—142°; *Semicarbason* dieses Esters, Kristalle aus A., F. 158°. Durch Einw. von

I. $CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_3$ / CH_2——$C\cdot CH_2OH$ II. $CH_2OH\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_3$ / CH_2——CH

PCl_5 auf den Dihydro-β-kampfolytalkohol in der Kälte entsteht in mäſsiger Ausbeute das *Chlorid*, $C_8H_{15}\cdot CH_2Cl$, Kp. 175°; seine Mg-Verb. lieſs sich auf keine Weise darstellen.

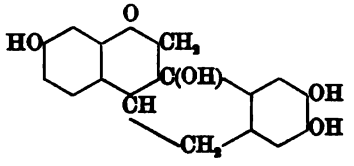
α-Kampfolytalkohol (II.), durch Reduktion des Esters oder Amids mittels Na und A., dickliche Fl., Kp. 200°, D^{4}_{20}. 0,9273, n_D^{20} = 1,4762, Mol.-Refr. = 42,8 (berechnet 42,55). — *Brenztraubensäureester*, $C_8H_{15}\cdot CH_2O\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$, Kp_{17}. 143 bis 144°; *Semicarbason* dieses Esters, F. 137°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 283—85. [29/1.*].) DÜSTERBEHN.

M. Konowalow u. K. Müller, *Über eine originelle Selbstzersetzung des Benzophenonoxims.* Nach GATTERMANN dargestelltes Benzophenonoxim vom F. 139—140° stand in schlecht schlieſsender Stopfenflasche an halbdunklem Ort 3½ Jahre lang. Hierbei hatte sich das Präparat in eine hellgelbe Fl. von vergröſsertem Gewicht verwandelt. Auch *Wassertröpfchen* und *Stickoxyde* waren zu beobachten. Das Prod. wurde zunächst im Wasserdampfstrom destilliert und alsdann sorgfältig fraktioniert. Es konnten *Benzophenon* und *o-Nitrotoluol* isoliert werden. Ferner wurde die Ggw. von *Toluol* nachgewiesen. Auch spricht manches für die Anwesenheit von *Benzol* und seiner Nitrierungsprodd. in dem Zersetzungsgemisch. — In einem Kontrollvers. wurde Benzophenonoxim unter gleichen Bedingungen sich selbst überlassen. Schon nach 15 Tagen trat eine vollständige Verflüssigung unter Entwicklung von Stickoxyden ein.

HOLLEMANN hat bereits früher die B. von Benzophenon u. Salpetersäure aus

Benzophenonoxim beobachtet (Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**. 429; C. **95**. I. 841). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**. 1125—26. 28/1. 1906. [21/9. 1905.] Kiew. Lab. d. Polytechn. Inst.). LUTZ.

J. Herzig und **J. Pollak**, *Über Brasilin und Hämatoxylin.* Das von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2166; C. **1905**. II. 334) nicht gefundene N-haltige Prod. der Einw. von Phenylhydrazin auf *Tetramethylhämatoxylon* ist nun von **Mayrhofer** durch 6—7-tägiges Stehen von Tetramethylhämatoxylon mit der zehnfachen Menge Eg. u. der fünffachen Menge Phenylhydrazin mit nachfolgendem Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentw. erhalten worden. Die *Verb.* $C_{36}H_{34}O_5N_2 = C_{22}H_{12}ON_2(OCH_3)_4$, bildet gelbe Nädelchen (aus Essigester), hat F. 234—237°, bleibt unverändert gegen Essigsäureanhydrid und Na-Acetat u. beim Kochen mit viel Phenylhydrazin; sie entsteht auch, ebenso wie die *Verb.* $C_{35}H_{32}O_4N_2$ (aus Trimethylbrasilon und Phenylhydrazin) aus dem vermutlichen Oxim des Tetramethylhämatoxylons (resp. Trimethylbrasilons), Phenylhydrazin u. Eg., beide Verbb. lassen sich aber nicht umgekehrt durch NH_2OH in die betreffenden Oxime überführen. — Die Verb. $C_{35}H_{32}O_4N_2$ aus Trimethylbrasilion ist für sich nicht acetylierbar, gibt aber nach **Schuloff** mit Essigsäureanhydrid, Na-Acetat u. Zinkstaub oder durch Zinkstaub und nachfolgende Acetylierung des Reduktionsprod. eine *Acetylverb.* $C_{37}H_{36}O_5N_2 = C_{22}H_{14}ON_2(OCH_3)_3 \cdot COCH_3$, weiße Kristalle (aus A.), F. 214 bis 217°, gibt bei Verseifung mit alkoh. H_2SO_4 u. darauffolgende Behandlung mit $FeCl_3$ die Verb. $C_{35}H_{32}O_4N_2$ zurück. —



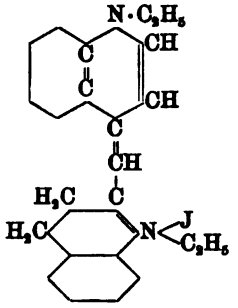
Nach diesen Tatsachen darf angenommen werden, daß *Trimethylbrasilon* als Keton reagiert. Für das *Brasilin* ziehen die Vff. nunmehr nebenstehendes Strukturbild in Betracht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 265—67. 27/1. [10/1.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

J. Herzig und **J. Tichatschek**, *Verdrängung der Acetylgruppe durch den Methylrest mittels Diazomethan.* (Vgl. HERZIG, TSCHERNE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 989; C. **1905**. I. 933.) In *Tannigens-Bayer* (partiell acetyliertem Tannin) u. in reinem *Triacetylpyrogallol* wurde durch Diazomethan eine namhafte Menge Acetyl durch Methyl verdrängt. — Das in Ä. l. Acetyldiäthylphoroglucin (F. 54—55°) wird durch einmalige Behandlung mit Diazomethan vollständig in *Methyldiäthylphloroglucin*, $C_9H_3(OC_2H_5)_2OCH_3$, Kp_{12}. 147—148°, übergeführt. Diese Rk. geht in keiner absolut wasserfreien Lsg. vor sich, daher kann vorangehende Verseifung der Acetylgruppe angenommen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 268. 27/1. [10/1.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

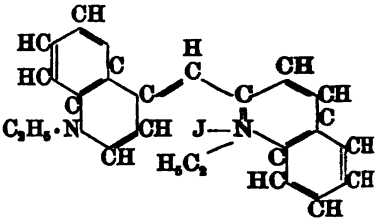
W. König, *Zur Frage der Konstitution der Cyaninfarbstoffe.* MIETHE und BOOK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2008. 2821; C. **1904**. II. 124. 661) haben für das durch Einw. von Alkali auf ein Gemisch von Chinolin- und Chinaldinjodäthylat entstehende *Äthylrot* die Konstitutionsformel I., für das aus Chinolin- u. Lepidinjodäthylat entstehende *blaue Cyanin* die Formel II. aufgestellt. Gegen diese Formeln erhebt Vf. folgende Einwände. Die Formeln erklären nicht, warum in einem Falle ein roter, im anderen ein blauer Farbstoff vorliegt. Bei der B. der Farbstoffe sind wohl sicher, wie auch MIETHE u. BOOK annehmen, Chinolone als intermediäre Prodd. anzunehmen; es ist nun aber nicht bekannt, daß diesen Chinolonen gegenüber die Methylgruppe des Chinaldins, bezw. Lepidins auch dann noch reaktionsfähig ist, wenn diese Basen hydriert sind. Endlich konstatieren MIETHE u. BOOK

selbst, daſs die Ausbeuten an den Farbstoffen am besten sind, wenn auf 1 Mol. Chinaldin-, bezw. Lepidinjodäthylat 2 Mol. Chinoliniumsalz kommen, während nach der Konstitutionsformel das günstigste Verhältnis 1 : 1 Mol. sein sollte.

I.

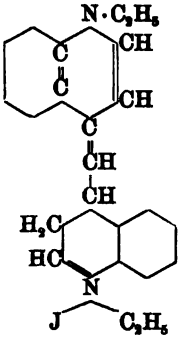


III.

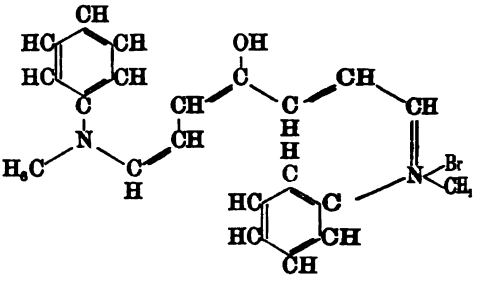


Vf. nimmt nun an, daſs die Cyanine um 2 H-Atome ärmer sind, als MIETHE und BOOK angeben. Es ergibt sich dann (in etwas anderer Schreibweise) für Äthylrot die Formel III., für das blaue Cyanin die Formel IV. Diese Formel

II.

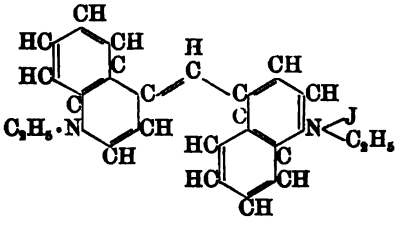


VI.

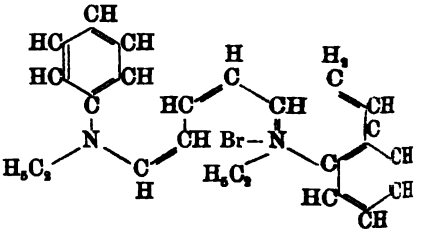


lassen zunächst die Analogie der Cyanine mit den von ZINCKE und KÖNIG aufgefundenen Pyridinfarbstoffen (vgl. S. 369) z. B. Formel V. erkennen. Diese Analogie zeigt sich in der Fähigkeit beider Farbstoffklassen, auf Bromsilbergelatine sensibilisierend zu wirken, ferner mit W. zu kristallisieren, ferner 2 Atome Jod zu addieren unter B. von Prodd. unveränderter Färbung, die nach dem Vf. (entgegen der Annahme von MIETHE und BOOK) als Perjodide aufzufassen sind.

IV.



V.



Die chromophore Gruppe besteht beim Äthylrot und bei den Pyridinfarbstoffen in der fünfgliederigen Kohlenstoffkette mit zwei Doppelbindungen; bei dem blauen Cyanin (IV.) ist eine siebengliederige Kette mit drei Doppelbindungen vorhanden.

in dem aus Furfurakroleïn und Methylanilin entstehenden blauen Farbstoff VI. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 100—8. [18/1.].) PRAGER.

A. W. K. de Jong, *Die Wirkung von Brom auf Cocaïn.* CCl_4-Lsgg., aber auch wss. Lsgg. von Cocaïn und Brom miteinander vermengt, liefern ein beim Schütteln mit W. kristallisierendes, orangegelbes Öl. Die Kristalle sind l. in Äthylacetat, unl. in W. und Ä., wl. in CCl_4, verringern ihr Volumen bei 75°, schm. bei 85°. Analysenbefund: 38,52 C, 4,54 H, 41,50 u. 40,30 Br. Berechnet für $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr \cdot Br_2$: 37,39 C, 4,05 H, 43,99 Br. Die Substanz verliert leicht Brom und löst sich beim Erwärmen mit W. unter B. von Cocaïnbromhydrat.

Cinnamylcocaïn und vielleicht auch die anderen Ecgoninderivate geben dieselbe Rk. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 7. [Okt. 1905.] Buitenzorg.) LEIMBACH.

Ferd. Vigier, *Über das Cocaïnformiat.* Dargestellt wird dieses Salz durch Lösen von 1 Mol. Cocaïn in der äquimolekularen Menge reiner Ameisensäure, Eindunsten der Lsg. bei niedriger Temperatur u. Kristallisierenlassen. Weiſse Nadeln von schwach bitterem Geschmack, F. ca. 42°, zers. sich sogleich bei höherer Temperatur, l. in 41 Tln. W. von 20° zu einer neutral reagierenden Fl., leichter l. in w. W., wird durch W. von 90° zers. 100 Tle. 95%ig. A. lösen bei 20° 43 Tle. Salz. Das Cocaïnformiat ist wl. in Ä. und Chlf., unl. in Olivenöl und Vaseline, n_D in 1%ig. wss. Lsg. = 1,334, $[\alpha]_D^{20}$ in 1%ig. wss. Lsg. = $-56° 40'$. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 97—98. 1/2. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

John J. Abel u. **R. de M. Taveau**, *Über die Abbauprodukte von Epinephrinhydrat.* Bei der Darst. von Epinephrinhydrat unter Ausschluſs der Oxydation des Körpers nach der Angabe von ABDERHALDEN und BERGELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2022; C. **1904**. II. 239) wurden Präparate erhalten, die in ihrem Stickstoffgehalt bedeutende Unterschiede zeigten (7,3—8,08%). Wiederholte Kristallisation aus verd. SS. erhöht anscheinend den Stickstoffgehalt. Analyse der aus Lsgg. in verd. KOH mittels CO_2 gewonnenen Substanz entspricht nach Vff. eher der Formel $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$ als der allgemein angenommenen $C_9H_{13}NO_3$. Durch die Mol.-Gew.-Bestst. von FÜRTH, JOWETT und BERTRAND ist die von Vff. aufgestellte Formel $2(C_{10}H_{13}NO_3 \cdot {}^1/_2H_2O)$ nicht widerlegt. — Von Zersetzungsprodd. bei Behandlung mit kochendem W. in einem Wasserstoffstrom konnten *Ammoniak* und *Methylamin* nachgewiesen werden. Die bereits früher als Abbauprod. aus Epinephrin und Epinephrinhydrat gewonnene Base $C_3H_4N_2O$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 368; C. **1904**. I. 677) lieferte bei der Dest. mit KOH als Zersetzungsprodd. auſser Ammoniak und Methylamin noch *Methylhydrazin*. Als weitere Spaltungsprodd. fanden Vff. bei der Kalischmelze *Skatol* (Ztschr. f. physiol. Ch. **28**. 345; C. **99**. II. 882), das auch in gröſserer Menge erhalten werden kann nach einem im Original näher beschriebenen Verf. In Übereinstimmung mit STOLZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4150; C. **1904**. II. 1743) wurde von Vff. *Vanillin* wie auch *Protokatechualdehyd* erhalten. Vorteilhaft zur Gewinnung dieser Körper ist die Anwendung von Natriumhypobromit. 4 g Epinephrinhydrat wurden in 20 ccm einer 20%ig. NaOH-Lsg. gel. und eine frisch bereitete Hypobromitlsg. (9,3 g Br in 40 ccm einer 20%ig. NaOH-Lsg.) unter lebhaftem Schütteln in kleinen Portionen hinzugefügt bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur. Die Operation ist nach etwa 15 Minuten beendet; die Lsg. wird bei 0° mit verd. H_2SO_4 neutralisiert, filtriert u. das angesäuerte Filtrat wiederholt ausgeäthert, der äth. Rückstand mit w. Bzl. extrahiert, woraus sich die Kristalle von Protokatechualdehyd ausscheiden (F. 149—150°); daneben konnte Vanillin am Geruch und an der Rk. gegen Phloroglucin nachgewiesen werden. Nach

Eines der Stickstoffatome muſs nach den Beobachtungen der Vff. in dem Komplex $NH(CH_2)$ angenommen werden, während das zweite des Doppelmoleküls, das sich ebenfalls in der Seitenkette befindet, in der Gruppe : NH anwesend gedacht werden kann. Weiterhin bringen Vff. mehrere Einwände gegen die allgemein angenommene Formel $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ (cf. Original). Die ähnliche physiologische Wrkg. synthetischer Prodd. kann nicht als beweisend für die Identität der chemischen Struktur angesehen werden.

Zum Schluſs berichten Vff. über Verss., eine Anzahl physiologisch wirksame Verbb. zu bilden, die ein oder zwei hydroxylierte Benzolkerne, verbunden mit einem stickstoffhaltigen Komplex, mit zwei N-Atomen enthalten. Wird Methylhydrazin u. β-Jodpropionsäure in Bzl.-Lsg. zusammengebracht, so bildet sich sofort eine weiſse, viskose, in Toluol unl., in Bzl. und Ä. wl., in W. u. A. ll. Substanz, die möglicherweise ein *1-Methyl-3-pyrasolidon* ist. Dasselbe Prod. wurde mit β-Jodpropionsäureäthylester erhalten. — Die erhaltenen Hydrazide reagieren mit Leichtigkeit mit Protokatechualdehyd, Vanillin und Chloracetopyrokatechin. Auf dem Wasserbade mit Vanillin erwärmt, liefern sie rote, kristallinische Prodd. — Das Hydrazid der β-Jodpropionsäure, mit Protokatechualdehyd in derselben Weise behandelt, gibt eine nichtkristallinische Substanz, die eine schwache gefäſsverengende Wrkg. hat, während die Verb. des Jodpropionsäureesters in gelben Kristallen erhalten wurde. Wie die anderen Verbb. reduziert sie FEHLINGsche u. ammoniakal. Silberlsg. Das Hydrazid der β-Jodpropionsäure und das Chloracetobrenzkatechin reagieren unter ständiger Gasentw. mit schlieſslicher B. einer braunen, viskosen, nicht kristallisierbaren, sauer reagierenden und noch Jodide enthaltenden Verb. Ihre wss. Lsg. bewirkt eine langdauernde und vollständige Zusammenziehung der Konjunktivalgefäſse. Injektion von 0,0027 g in die Jugularvene eines 7,58 kg schweren Hundes verursachte Verminderung des Blutdruckes von 150 auf 130 mm. Die kristallisierte Verb., die bei der vorhergehenden Behandlung des Hydrazids mit 10% HNO_3 bis zur Vertreibung des J erhalten wurde, hat keine gefäſsverengende Wrkg. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 1—32. Okt. [20/8.] 1905. Pharmakol. Lab. d. JOHN HOPKINS Univ.) RONA.

P. A. Levene, *Spaltungsprodukte der Proteosen.* Vf. unterwarf die *Proto-* und *Heteroalbumose* aus Wittepepton (dargestellt nach den Angaben von PICK) der Hydrolyse mit konz. HCl u. isolierte die Spaltungsprodd. mittels der Estermethode von E. FISCHER. Es ist von Vorteil, bei der Freiheitsetzung der Ester statt K_2CO_3 und NaOH eine konz. Lsg. von Bariumhydrat und pulverisiertes, trockenes BaO anzuwenden. Hydrolyse von Protoalbumose lieferte Glykokoll, Alanin, Leucin, Prolin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin. Der nach der SKRAUPschen Vorschrift nach der Extraktion der Aminosäure zurückgebliebene Rückstand wurde in h. W. aufgenommen, angesäuert u. mit Phosphorwolframsäure fraktioniert gefällt. Isoliert wurden eine noch nicht näher charakterisierbare, amorphe Substanz (Zus. am besten der Formel $C_{12}H_{22}N_4O_5$ entsprechend) ferner Arginin und Lysin. — Hydrolyse der Heteroalbumose lieferte Tyrosin, Glykokoll, Alanin, Prolin, Leucin, Asparagin- und Glutaminsäure, Spuren von Phenylalanin, Arginin, Lysin. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 45—58. Oktober. [13/8.] 1905. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) RONA.

R. H. Aders Plimmer u. W. M. Bayliss, *Die Abspaltung des Phosphors aus dem Kaseïn unter der Wirkung von Fermenten und von Alkali.* Unter dem Einfluſs von *Trypsin* geht der Phosphor des Kaseïns in Lsg., u. zwar innerhalb 24 Stdn.

Das „lösliche P_2O_5“ besteht zum Teil aus anorgan. Phosphorsäure (35%) und zum Teil aus organ. Phosphor (65%). Durch *Pepsin* wird der phosphorhaltige Komplex sehr langsam aus dem Kaseïn abgespalten. *Papain* nimmt eine Mittelstellung zwischen Trypsin und Pepsin ein. Es wirkt am besten in neutraler oder schwach saurer Rk. Ovovitellin, das Lecithin enthält, wird von Trypsin viel langsamer angegriffen als Kaseïn. 1% Sodalsg. verwandelt allen Phosphor des Kaseïns in 4 Stunden in „lösliche P_2O_5“, und zwar besteht sie ganz aus anorgan. Phosphorsäure. (Journ. of Physiology **33**. 439—61. 5/2. London. Physiol. Lab. Univ. College.)

ABDERHALDEN.

Edward B. Posner und **William J. Gies**, *Ist Protagon ein Gemisch von Körpern oder eine bestimmte chemische Verbindung?* Die ausführliche Arbeit, bezüglich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muſs, ergibt, daſs das Protagon als ein Gemisch von Substanzen betrachtet werden muſs. Die Natur einer Bestandteile ist noch nicht festgestellt; jedenfalls sind darin phosphorfreie Körper mit einem oder mit mehreren phosphorreichen vereinigt. Durch Fraktionierung unter Bedingungen, die keine chemische Zers. veranlassen konnten, wird das Protagon in Prodd. von sehr verschiedenem Phosphor- und Schwefelgehalt gespalten (vergl. Amer. Journ. of Physiology **8**. 183; C. **1903**. I. 1232). Phrenosin, Pseudocerebrin und Cerebrin scheinen identische Prodd. zu sein. Vff. schlagen vor, den Namen Phrenosin beizubehalten (vgl. THIERFELDER, S. 467). Phrenosin ist wahrscheinlich stets vorhanden im Protagon. Die CRAMERsche Methode zur Darst. des Protagons (Journ. of Physiology **31**. 30; C. **1904**. I. 1644) bietet keine Vorteile gegen frühere Darstellungsmethoden. Aus dem frisch niedergeschlagenen „reinen“ Protagon geht in den Ä. eine an Phosphor ärmere Substanz als das ursprüngliche Protagon, während die Ätherextraktion des trockenen „reinen“ Protagons die Zus. desselben nicht beeinfluſste. Versa. weisen darauf hin, daſs je verdünnter die Lsg. des reinen Protagons in 85%ig. A. ist, desto höher der Phosphorgehalt des durch Gefrieren erhaltenen Prod. ist. Das Paranukleoprotagon ist in seinen chemischen Qualitäten nicht bestimmter als das Protagon selber. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 59—112. Oktbr. [20/8.] 1905. New-York. Lab. of Physiolog. Chem. of Columbia Univ. College of Physicians and Surgeons.) RONA.

Physiologische Chemie.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über die in den lebenden Pflanzen enthaltenen unlöslichen Alkaliverbindungen: Eichenblätter.* Vf. dehnte seine früheren Unterss. über die unl. Alkaliverbb. in den lebenden Pflanzen und ihren toten Abfällen S. 142) auf abgefallene Blätter, Holz und Rinde des Eichbaumes aus und zog auch Natrium und Magnesium, neben Kalium und Calcium, in das Bereich der Unters. I. Frische Eichenblätter; Anfangsstadium. Die mit Calciumhydroxyd in der Kälte behandelten Blätter liefern kein Ammoniak. Die destillierte Fl. ist anfangs, d. h. in Ggw. eines groſsen Überschusses von W., neutral, enthält nicht Furfurol, sondern nur Spuren einer ammoniakalisches Silbernitrat reduzierenden Verb. Die Trockensubstanz enthielt auf 104,8 g 100 g organische und 4,8 g anorganische Substanz. Zus. der organischen Substanz: 51,9 % C, 5,7 % H, 2,6 % N, die der anorgan. (4,8 g + CO_2): SiO_2 1,32 g, CaO 1,36 g, MgO 0,4 g, K_2O 0,88 g, Na_2O 0,05—0,1 g. II. Maceration in der Kälte lieferte auf 100 Teile bei 110° getrockneter Blätter 87,5 unl. u. 12,5 l. Teile. Der l. Teil enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: 46,6 % C, 4,85 % H, 0,59 % N) an anorganischer Substanz 10,8 + CO_2 (SiO_2 0,9 g, CaO 2,3 g, MgO 1,05 g, K_2O 6,0 g, Na_2O 0,17 g); der unl. Teil enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: 53,4 % C, 6,3 % H, 3,4 % N)

110° getrocknetes Material 74,8 unl. u. 25,2 l. Teile. Der l. Teil enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: C 49,2 %, H 5,3 %, N 0,82 %) an anorganischer Substanz 8,6 g + CO_2 (SiO_2 1,0 g, CaO 1,15 g, MgO 0,8 g, K_2O 3,56 g, Na_2O 0,25 g); der unl. Teil enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: 53,2 % C, 6,1 % H, 3,3 % N) an anorganischer Substanz 4,3 g + CO_2 (SiO_2 1,4 g, CaO 1,55 g, MgO 0,24 g, K_2O 0,20 g, Na_2O unmerklich). Diese Ergebnisse, mit der Analyse toter Eichenblätter verglichen (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 433; C. **1905**. II. 1282), zeigen, daſs die Zus. der gesamten organischen Substanz bei letzteren ungefähr dieselbe war, wie die der unl. Substanz der frischen Blätter bis auf den Verlust nahe der Hälfte des Stickstoffs; an Mineralstoffen, namentlich an Silicium, sind jedoch die toten Blätter reicher. Die Menge des unl. K_2O ist nahezu dieselbe geblieben. Die toten Blätter lieferten, im Gegensatz zu den frischen, bei der Dest. Furfurol. — Bei den lebenden Blättern von Festuca (S. 142) war die Zus. der l. organischen Substanz fast dieselbe wie die der unl.; nicht so bei den Eichenblättern. Das K_2O im l. und unl. Teil war nahezu dasselbe wie bei diesen, nur die Siliciummenge ist bedeutend höher.

III. Wurden die frischen Eichenblätter teils in der Kälte, teils in der Wärme mit K-Acetat maceriert, so war die Menge des unl. K_2O ein wenig erhöht, CaO u. MgO wurden hingegen in einem schwachen Grade l. — Bei der Wrkg. von Na-Acetat in der Wärme ist eine kleine Menge Na_2O unl. geworden, K_2O und CaO hingegen ein wenig löslicher. — Bei Einw. von Ca-Acetat in der Wärme ist eine nennenswerte Menge CaO unl. geworden, während K_2O u. MgO teilweise l. werden. — Bei Einw. von Mg-Acetat in der Wärme steigt die Menge des unl. MgO an, während K_2O und CaO teilweise l. werden — alle Resultate in Übereinstimmung mit den allgemeinen Gesetzen des chemischen Gleichgewichts. IV. Wurden die bei 110° getrockneten Blätter zuerst mit reinem W., dann der in W. unl. Teil in der Kälte mit verd. HCl behandelt, so ging alles K_2O und fast alles MgO in Lsg., ein namhafter Teil des CaO blieb ungel. — Die mit W. gut gewaschene, dann bei 110° getrocknete, ungel. gebliebene Substanz wurde mit einer K-Acetatlsg. behandelt u. der l. wie der unl. Teil analysiert, so konnte eine Vermehrung des unl. K_2O neben einer Zunahme des l. CaO nachgewiesen werden. Die Dest. der Fl. lieferte eine nennenswerte Menge in Freiheit gesetzter Essigsäure. Die Resultate sprechen für die Anwesenheit einer unl. S. in dem mit HCl behandelten Material. Diese Ergebnisse sind von denen bei der Holzkohle gewonnenen verschieden (vgl. S. 476). (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 249—57. [29/1.*].) Rona.

G. Fendler u. **O. Kuhn**, *Über das fette Öl der Samen von Manihot Glaziovii.* Die harte, verhältnismäſsig sehr dicke (1—2 mm) Samenschale umschlieſst einen weiſsen, fest anliegenden Kern. 100 Samen wogen 53 g, davon entfielen auf die Samenschalen 39,5 g = 74,5 %, auf die Kerne 13,5 g = 25,5 %. Die Kerne enthielten 5,18 % W., 35,20 % Ätherextrakt, die Samenschalen 6,66 % W., 1,31 % Ätherextrakt, die ganzen Samen 9,94 % Gesamtfett. Das durch Perkolation der zerstoſsenen Samen (samt Schale) mittels Ä. gewonnene *Manihotöl* war grünlichgelb, erinnerte im Geruch an Olivenöl u. besaſs einen etwas bitterlichen, kratzenden Geschmack; klar mischbar mit Ä., Chlf., Bzl., CS_2, Aceton, Amylalkohol etc., trübt sich mit PAe., nicht mischbar mit absol. A. u. Eg. Das Öl beginnt sich bei +4° zu trüben, ist aber bei —17° noch nicht fest; D^{15}. 0,9258, SZ. 2,18, VZ. 188,6, Reichert-Meisselsche Zahl 0,7, Jodzahl 137,0, Unverseifbares 0,9 %, Glycerin 10,6 %, Refraktometerzahl bei 40° 62,9. Die Elaidinprobe trat nicht ein. Bei gewöhnlicher Temperatur trocknete das Öl erst im Laufe mehrerer Wochen, bei 55°

0,8984, F. 23,5°, E. 20,5°, SZ. 197,6, VZ. 200,1, mittleres Mol.-Gew. 280,7, Acetylsäurezahl 179,9, Acetylverseifungszahl 200,6, AZ. 20,7, Jodzahl 143,1, Jodzahl der fl. Fettsäuren 163,6, Gehalt an festen Fettsäuren 10,97 %, Gehalt an fl. Fettsäuren 89,03 %, F. der festen Fettsäuren 54°. — Bei einer technischen Verwendung würde das Manihotöl in erster Linie für die Seifenfabrikation in Betracht kommen, doch erscheint es fraglich, ob sich seine Gewinnung lohnen wird. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **15**. 426—29. [12/12. 1905.] Pharm. Inst. der Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

F. Stuhlmann, *Über Rinde und Gummi der Gerberakazie* (*Acacia decurrens*). 3 Proben der Rinde von Acacia decurrens ergaben in % 38,2—41,0 gerbende Stoffe, 6,4—7,8 l. Nichtgerbstoffe, 10,0—10,8 W. und 40,4—44,6 Unl. Eine 4. Probe enthielt in % 27,9 gerbende Stoffe, 12,3 l. Nichtgerbstoffe, 11,4 W. und 48,4 Unl. Nach L. MASCHKE sind die Rinden den Mimosarinden ähnlich und bieten ein gerbstoffreiches, aber trotzdem nicht sehr farbstoffhaltiges Material, das den Import wohl lohnen würde. Neben der Rinde liefert die Gerberakazie noch ein unl. *Gummi arabicum*, das zwar dem ebenfalls unl. Kuteragummi an Wert nachsteht, aber doch Verwendung finden könnte. Wieviel Gummi die Bäume liefern, und ob das Prod. zu verschiedenen Jahreszeiten und bei verschieden alten Bäumen verschieden ausfällt, ist noch unbekannt. Jedenfalls wird der Pflanzer von Gerberakazien auch die Gewinnung von Gummi mit in Rechnung ziehen können. In Natal u. Südindien haben sich viele Pflanzer auf die Kultur von Gerberakazie bereits geworfen, besonders geeignet dürften nach Vf. auch die Küstengebiete des Viktoriasees, grofse Teile von Usambara u. Pare etc. sein. (Der Pflanzer **1905**. 353—56. 16/12. 1905.) ROTH-Breslau.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens*. (Vgl. S. 250.) Euphorbiaceen (Forts.): Vf. ergänzt und berichtigt zunächst seine 1886 und 1887 in der Pharm. Rundschau veröffentlichten Angaben über die Gattung Manihot. Die amorphe, enzymartige Substanz der roten Mandioca findet sich auch in der weifsen Mantioca, jedoch nicht, wie l. c. angegeben ist, zu 0,018, sondern zu nur 0,0018 %; das Manihotoxin ist in der Cambaiamilch nicht zu 2 %, sondern nur zu 0,2 % enthalten. Die Trockensubstanz der Gemüsemandioca branca enthält nach BUSSE 0,309 %, das Mehl der roten Mandioca 0,322 % N, die Gemüsemandioca Aipi nach ROCHLEDER 0,315 %, die rote Mandioca Mata fome 0,337 % N. Die Mandioca ist keine Knolle, sondern eine erst durch Kultur sich rübenähnlich verdickende, fleischige Wurzel. Die wilden Mandiocaarten des Urwaldes besitzen holzige, faserige Wurzeln. Nach vierjähriger Kultur hatte sich eine ursprünglich holzige Wurzel mit 5,193 % Stärke in eine Rübe mit 13,469 % Stärke verwandelt; der HCN-Gehalt der wilden weifsen Art, 0,209 %, ging durch die Kultur bis auf 0,0006 % zurück, Kautschuk und Gerbsäure verschwanden völlig.

Manihot utilissima Pohl: Die frischen Blätter enthielten 0,1 % einer amorphen, capsicumähnlich beifsend schmeckenden Substanz, 0,116 % einer stark bitter schmeckenden, kristallinischen Substanz, einen mit Emulsin einen bittermandelähnlichen Geruch entwickelten Extraktivstoff, kein Fett, 0,22 % einer guttaperchaähnlichen Substanz, 1,318 % Harz, 0,44 % α- 0,55 % β-Harzsäure, keine Gerbsäure. Die milchsafthaltigen Stämme u. Zweige enthielten 73,4 % W., 3,45 % Asche, keine guttaperchaähnliche Substanz, 0,235 % Kautschuk, 0,652 % Fett, 0,366 % Harz, 1,03 % β-Harzsäure, 0,053 % kristallinischen Bitterstoff, 0,053 % Gerbsäure (?) und einen mit Emulsin einen bittermandelähnlichen Geruch entwickelten Extraktivstoff.

Manihot utilissima Pohl var. Cambaia: Die Samenkerne enthielten 7,0 % W., 13,0 % Asche, 23,14 % fettes Öl, D^{25}. 0,9195.

Manihot palmata Müll.-Arg.: Die Blätter enthielten 67,368 % W., 8,158 %,

einen vanilleähnlichen Geruch entwickelten Extraktivstoff, 1,2 % Fett, 0,[illegible] %, 2,075 % β-Harzsäure. Die milchsaftfreien Stämme u. Zweige enthielten 75,454 % W., 3,182 % Asche, 0,0114 % bittermandelartig riechende Kristalle, 0,41 % β-Harzsäure, keine α-Harzsäure, keinen mit Emulsin reagierenden Extraktivstoff, keine Gerbsäure, 0,236 % Fett.

Manihot Glaziovii Müll.-Arg.: Die Wurzelverdickungen enthielten 79,577 % W., 3,52 % Asche, 0,648 % Eiweifs, 2,16 % Glucose, 3,123 % Stärke, 3,947 % Extrakt. Die Blätter enthielten 77,55 % W., 6,25 % Asche, 6,68 % (auf Trockensubstanz berechnet) Kautschuk, 0,009 % einer kristallinischen Substanz, ferner Bitterstoff, 1,312 % Fett, 2,037 % Harz, 0,203 % α-, 1,56 % β-Harzsäure. Die Blattstiele enthielten 81,395 % W., 3,488 % Asche, 0,01 % kristallinisches Manizobin, keinen Bitterstoff, 0,55 % Harz, 0,466 % β-Harzsäure, keine α-Harzsäure, in trockenem Zustande 3 % Kautschuk. Die Samenkerne enthielten 19,064 % W., 29,922 % fettes Öl, D^{24}. 0,9945, 3,134 % Harzsäure, 2,21 % Stärke, 3,89 % Eiweifs, 5,514 % Extrakt.

Ricinus communis L. var. brasiliensis Müll.-Arg.: Die Samenschale lieferte 4,966 % Öl, D. 0,958, der geschälte Kern 53,793 %, D. 0,963.

Ricinus communis L. var. radius Müll.-Arg.: Die Samenschale lieferte 4,869 % Öl, D. 0,930, der Kern 43,29 %, D. 0,962.

Ricinus communis L. var. genuinus Müll.-Arg.: Die Samenschale lieferte 2,384 % Öl, D. 0,966, der Kern 45,4 %, D. 0,970.

Ricinus communis L. var. microcarpus Müll.-Arg.: Die Samenschale lieferte 2,95 % Öl, D. 0,939, der Kern 56,166 %, D. 0,971. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 22—36. [28/12. 1905.] Rio.) DÜSTERBEHN.

O. Treboux, *Organische Säuren als Kohlenstoffquelle bei Algen.* Vf. hat 40 verschiedene Algen bei gänzlichem Lichtabschluſs und unter Ausschluſs von Mikroorganismen in einer Nährlsg. kultiviert, die 0,033 % $(NH_4)_2SO_4$, 0,01 % K_2HPO_4, 0,0025 % $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,0025 % K_2SO_4 und 0,0005 % $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ enthielt u. der 0,05 oder auch 0,1 % einer der folgenden SS. — Ameisen-, Essig-, Propion-, Milch-, Butter-, Valerian-, Oxal-, Bernstein-, Äpfel-, Wein- u. Citronensäure — als K-Salz, NH_4-Salz oder zum Teil auch in Form von Aminosäure zugesetzt worden war. Wurde das NH_4-Salz oder die Aminosäure verwendet, so blieb in der Nährlsg. das $(NH_4)_2SO_4$ weg. Von den 40 Algenarten erwies sich die Hälfte als befähigt, mit organischen SS. ihren Bau- und Betriebsstoffwechsel zu unterhalten. Merkwürdigerweise waren es nicht die durch ihre gröfsere Kohlenstoffkette dem Zucker näher stehenden SS., sondern es war die Essigsäure, die in allen diesen Fällen verwertet wurde. Nur 2 Algen gediehen aufserdem mit Milchsäure, je eine mit Citronensäure und Buttersäure. In den Verss. mit den Ammoniumsalzen wuchsen einige Algen kaum schlechter, als mit den K-Salzen + $(NH_4)_2SO_4$, andere Arten litten anscheinend unter dem beim Verbrauch der S. in der Lsg. auftretenden NH_3-Überschufs. Weit schlechtere Kohlenstoffquellen waren die SS. in der Form von Aminosäuren; auch die Verarbeitung der letzteren erfolgte unter Abspaltung von NH_3.

Aus den Verss. geht hervor, dafs auch in ernährungsphysiologischer Hinsicht keine solch scharfe Abgrenzung zwischen Pilz u. grüner Pflanze besteht, wie vielfach noch vorausgesetzt wird. Aus dem Gedeihen der Alge mit organischer S. als alleiniger Kohlenstoffquelle kann wohl ohne weiteres gefolgert werden, dafs die S. zum Aufbau aller normalerweise an der Zus. der Zelle teilnehmenden organischen Substanzen dienen kann. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 432—41. 28/12. 1905. Charkow. Botan. Inst.) DÜSTERBEHN.

Jules Lefèvre, *Hauptversuch über die Ernährung der grünen Pflanzen durch mide in Abwesenheit von Kohlensäure.* Neue Verss. mit *Tropaeolum majus, var. inum* bestätigen die früher erhaltenen Resultate (S. 145 u. 252), daſs Pflanzen in bwesenheit von CO_2 auf amidiertem Nährboden bei Licht ihr Anfangsgewicht as Gewicht der Samenkörner) vergröſsern und wachsen. Werden sie nach einigen agen der Dunkelheit ausgesetzt, so halten sie mit Wachstum und Gewichtsnahme inne. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 287—89. [29/1.*].) RONA.

F. Schenk, *Vergleichende Untersuchungen des Blutes im Wochenbett, ein Beitrag er Theorie der Hämagglutinine. Isoagglutinine* finden sich bei Neugeborenen vor nd sind da als angeboren aufzufassen; sie kommen auch bei gesunden Kindern nd Erwachsenen vor und müssen auch hier als angeboren betrachtet werden, soange man keine andere Ursache für ihr Auftreten eruieren kann. Bei der B. von soagglutininen spielen Resorptionsvorgänge, speziell die Resorption von Gewebslementen bei der Involution der Uterus im Wochenbett, eine Rolle. (Verh. d. Ges. Dtsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 215—16. 23/11. 1905. [18.—24/9.* 1904. Breslau.] Prag.) PROSKAUER.

Richard Freund, *Weitere Beiträge zur Biologie der Schwangerschaft.* Es bilden sich unter dem Einfluſs der wachsenden lebenden Eiperipherie normalerweise im *Blut der schwangeren Frau*, ganz besonders hochgradig aber bei Eklamptischen, durch Antiplacentaserum *fällbare spezifische Eiweiſskörper*, die nachweislich in den Urin übergehen. (Verh. d. Ges. Dtsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 218—20. 23/11. 1905. [18.—24/9.* 1904. Breslau.] Halle a/S.) PROSKAUER.

O. Lubarsch, *Über die Bedeutung der pathologischen Glykogenablagerungen.* Die Arbeit enthält ausgedehnte experimentelle und histologische Unterss. über das V. des Glykogens in tierischen und menschlichen Geweben unter normalen und namentlich unter pathologischen Verhältnissen. Zum Nachweis des Glykogens wurde neben den Jodhämatoxylinmethoden des Vfs., wie der modifizierten WEIGERTschen Färbung namentlich die BESTsche Methode angewandt. — Was den Glykogengehalt embryonaler Organe anlangt, so ergaben die Unterss., daſs dieser nach Alter und Spezies der Embryonen verschieden ist. Die meisten Deckepithelien, quergestreiften Muskeln, Knorpel enthalten konstant Glykogen, inkonstant ist der Befund bei vielen Drüsenepithelien und der glatten Muskulatur. Konstant glykogenfrei waren hingegen bei allen Säugetierarten, wie in allen Embryonalstadien Blut, Lymphknoten, Milz, Hoden und Ovarien, die meisten Bindegewebsarten, die Nervensubstanz, der Knochen und die Blutgefäſsepithelien. Beim Erwachsenen, wie im extrauterinen Körper überhaupt ist der Glykogengehalt vermindert. Als Ablagerungsstätten des Glykogens werden übereinstimmend beim Menschen angegeben: Leber, quergestreifte Muskulatur, Knorpel, geschichtete Plattenepithelien der Haut und Schleimhäute. Strittig ist der Glykogengehalt in Übergangs- und Cylinderepithelien, in der Niere, der Herzmuskulatur und den weiſsen Blutkörperchen. (Bezüglich der Einzelheiten cf. Original.) Was die pathologischen Verhältnisse anlangt, so tritt im Blut, besonders in den weiſsen Blutkörperchen schon bei sehr geringen Abweichungen vom n. Leben deutliche Zunahme des Glykogengehaltes auf. Es scheint, als ob die Veränderungen (Kreislaufstörungen) im Knochenmark, die Leukocytose zur Folge haben, auch Glykogenablagerung in den Blutleukocyten bewirken, wenn auch zwischen beiden Vorgängen kein vollkommener Parallelismus besteht. Zwischen Amyloidentartung und Glykogenablagerung bestehen keine Beziehungen. Betreffend des V. des Glykogens bei akuten und chronischen Entzündungen fand Vf., in Übereinstimmung mit BEST und GIERKE,

daſs Ablagerungen nicht nur in den Exsudat-, sondern auch in den fixen Zell Bindegewebs-, Endo- und Epithelzellen sich finden, und die Menge des Glykog nicht von der Art, sondern von der Intensität der Entzündung abhängt. Un 1544 auf Glykogen untersuchten Neoplasmen war der Befund etwa in 29%, d Geschwülste positiv, und zwar ist dieser vor allem bei Geschwülsten mit embr naler Anlage (Teratomen, Rhabdomyomen) vorhanden. Bei Sarkomen waren 5[illegible] bei Carcinomen 43,6% der Fälle positiv. Im allgemeinen ist es nicht möglich, d Glykogenbefunde in den Geschwülsten einheitlich zu erklären. — Bezüglich d Bildungsweise des Glykogens in den Geweben kommt Vf. zu dem Resultat, d es sich bei den physiologischen und pathologischen Glykogenbefunden wohl nicht um einfache Ablagerung oder Präzipitation fertigen Glykogens handelt, sondern daſs immer eine durch Zelltätigkeit bedingte Bereitung des Glykogens an Ort und Stelle des Befundes vorliegt. Als Quelle des Glykogens kommen nach Vf. nur die Kohlehydrate und die kohlehydrathaltigen Glykoproteïde ernstlich in Betracht. Als notwendige Bedingung für die Glykogenablagerung ist nicht nur die Erhaltung der Lebensfähigkeit der Zellen, sondern in vielen Fällen auch eine besondere Art den einzelnen Zellen verschiedene Art der Lebenstätigkeit anzunehmen, wenn auch die Bedeutung besonderer Kreislaufsverhältnisse für die Glykogenbefunde in Betracht zu ziehen ist. (VIRCHOWs Arch. **183**. 188—228. 2/2. Zwickau i. S. Pathol.-anat. Lab. am königl. Krankenstift.) Rona

A. B. Macallum und **M. L. Menten**, *Über die Verteilung der Chloride in Nervenzellen und -fasern*. Vff. weisen mit der Ag-Rk. nach (vgl. Proc. Royal Soc. London **76**. Serie B. 217; C. **1905**. II. 360), daſs der Achsencylinder der Nervenfasern gleichmäſsig verteilt Chlor oder Chloride enthält. Die Konzentration derselben ist höher als in der die Faser umgebenden Lymphe (0,62%). Das Protoplasma der Nervenzellen ist weniger reich an Chloriden wie der Achsencylinder, die Markscheide ist in den meisten Fällen frei davon, ebenso der Nervenkern und übrigens alle Zellkerne. Die eigenartigen Streifen (FROMMANNsche Linien) bei der Behandlung mit Silbernitrat sind auf ähnliche physikalische Vorgänge zurückzuführen, wie sie LIESEGANG zum ersten Male an Gallerten beobachtet hat (Pflügers Arch. **38**. 129; C. **97**. II. 884). Bezüglich der Verwertung der Befunde auf die Erklärung der Nervenerregung sei auf das Original verwiesen. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 165—93. 14/12. [24/7.*] 1905. Toronto. Univ.) Rona

Vittorio Peglion, *Über einen Fall von Hemiparasitismus des Rhacodium cellare Pers.* Beschreibung eines Parasiten der Kastanienfrucht, einer speziellen Form des Rhacodium cellare. Der wss. Auszug der mit Sand zerriebenen Kultur färbt Guajaktinktur blau. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 740—43. [17/12. 1905.*].) Rona

E. Seligmann, *Über die Reduktasen der Kuhmilch*. Die vom Vf. angestellten Verss. ergaben zunächst, daſs die Superoxydase und Reduktase der Kuhmilch nicht identisch sind, ferner, daſs ein prinzipieller Unterschied zwischen der Reduktase von SCHARDINGERs Methylenblau-Formaldehydreagens und der von schwach alkal. Methylenblaulsg. durch die Milch nicht besteht (vgl. SCHARDINGER, Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **5**. 1113; C. **1903**. I. 96; SMIDT, Hygien. Rdsch. **14**. 1127; C. **1905**. I. 278; SELIGMANN, Z. f. Hyg. **50**. 97; C. **1905**. II. 58). Superoxydase und Reduktase müssen nach den vorliegenden Verss. zu den geformten Fermenten gehören; sie sind Äuſserungen bacillärer Lebenstätigkeit. Zu den katalytischen Bakterien gehören die vom Vf. (l. c.) als Kokken beschriebenen Mikroorganismen. Sie konnten nunmehr aus der Milch Stäbchen isoliert werden, die Milchzucker un

wenig angriffen, aber reduzierende Eigenschaften entfalteten. Außer den Bakterien der Milch können reduzierend wirken Abbauprodd. des Kaseïns, wie sie durch bakterielle Prozesse bei der beschriebenen Versuchsanordnung entstehen. Da diese Körper allem Anschein nach analog Fermenten wirken, genügen möglicherweise schon sehr geringe Mengen zur Erzeugung reduzierender Wrkgg. Es ist denkbar, daſs solche reduzierende Substanzen schon in den Milchgängen des Muttertieres entstehen, gleichgültig, ob auf bakterieller oder auf rein autolytischer Basis, u. so zur Annahme des Vorhandenseins präformierter Enzyme geführt haben.

Beobachtungen, die ferner noch gemacht sind, lassen mithin den Schluſs berechtigt erscheinen, daſs Oxydasen Enzymcharakter haben, Superoxydase u. Reduktase aber vornehmlich Prodd. bakteriellen Ursprungs sind. (Z. f. Hyg. **52**. 161—78. Berlin. Chem. Abtlg. d. Inst. f. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

J. Molyneux Hamill, *Die Identität des Trypsinogens einerseits und der Enterokinase andererseits bei den Wirbeltieren.* Vf. weist nach, daſs die verschiedenen Wirbeltiere nicht spezifische Trypsinogene und Enterokinasen haben, sondern daſs diese Körper in dieser ganzen Tierklasse einheitlich sind. (Journ. of Physiology **33**. 476—78. 5/2. London. Physiol. Lab. Univ. College.) ABDERHALDEN.

Hermann Pfeiffer, *Experimentelle Beiträge zur Ätiologie des primären Verbrennungstodes.* Aus dem Vortrage sind die Verss. hervorzuheben, welche über die *Giftigkeit des Harns und des Serums Verbrannter* angestellt wurden. Die Giftigkeit verbrannter Kaninchen steigt innerhalb der ersten Stunden nach der Verbrennung rasch an und sinkt dann bis zum Tode konstant ab. Weder die Giftigkeit des Serums, noch die des Harns ist in irgend einer Weise abhängig von dem Gehalt an Blutfarbstoff. — Das an Harn u. Serum zu beobachtende, von chemischen Reagenzien möglichst unbeeinfluſste Gift äuſsert vornehmlich seine Wirkung bei Mäusen in charakteristischer Weise auf das Centralnervensystem. Das Gift ist in wss. Lsg., selbst im Dunkeln, zersetzlich; saure und alkal. Rk. zerstört es völlig. Die nekrotisch wirkende Komponente des Giftes ist viel unbeständiger als seine neurotoxische. Im Vakuum über H_2SO_4 aufbewahrt, zeigt das *Toxin* gröſsere Beständigkeit; es passiert quantitativ bakteriendichte Filter, besitzt keine hämolytische und agglutinierende Komponente und zeigt im allgemeinen Analogie mit den Schlangengiften; andererseits war auch eine Ähnlichkeit seiner Wrkg. mit jener der Nukleoproteïde u. Nukleohistone vorhanden. Aus den Organen der Versuchstiere lieſs sich durch Extraktion mit A., Dest. des Auszuges im Vakuum ein Körper gewinnen, welcher in seiner komplexen, biologischen Wrkg. dem im Harn u. Serum beobachteten analog war. Kontrollverss. mit Normaltieren ergaben eine geringe Ausbeute an Prodd., die mit den aus den Organen verbrannter fast übereinstimmende Eigenschaften besaſsen, so daſs also das bei der Verbrennung in weitaus erhöhtem Maſse sich bildende Gift schon normalerweise als Abbauprod. des Eiweiſsmoleküls spurenweise im Organismus zu zirkulieren und durch die Nieren ausgeschieden zu werden scheint.

Die Entstehung dieses Giftes erklärt Vf. dadurch, daſs zunächst durch die Hitzeeinw. das Eiweiſsmolekül nur so weit verändert werde, daſs unter Aufnahme einer ungiftigen Substanz aus dieser erst durch Abbau das Gift sich abspalte. Dieses ist also das Prod. sowohl der Hitzeeinw., als auch der ganz spezifischen Tätigkeit des Organismus.

In der Diskussion bemerkt UHLENHUTH, daſs er an n. Seris nekrotisierende Eigenschaften beobachtet habe, was Vf. nicht als zutreffend bezeichnet. (Verh. d. Ges. Dtsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 529—33. 23/11. 1905. [18—24/9.* 1904. Breslau.] Graz.) PROSKAUER.

J. Molyneux Hamill, *Der Mechanismus des Schutzes der Eingeweidewürmer und ihr Verhalten zu den Beziehungen zwischen Enterokinase und Trypsin.* Die Eingeweidewürmer besitzen eine Substanz in ihren Geweben, die sie vor den Angriffen des Trypsins schützt. Dieser Stoff wirkt antitryptisch und nicht auf die Enterokinase. Er ist in verd. A. l., fällt jedoch, wenn dessen Konzentration auf 85% ansteigt. Die Fällung löst sich leicht im W. und hemmt die Trypsinwrkg. Der Antikörper diffundiert leicht durch kolloide Membrane und ist in neutraler oder saurer Lsg. gegen Kochen beständig. Bei alkal. Rk. wird er durch Kochen zerstört. (Journ. of Physiology **33**. 479—91. 5/2. London. Physiol. Lab. of Univ. College.) ABDERHALDEN

Hermann Fühner, *Notizen zur Biologie von Convoluta roscoffensis Graff.* Convoluta roscoffensis, ein an der französischen und englischen Küste des Kanals La Manche vorkommender Strudelwurm, zeichnet sich durch ihre bedeutende Resistenz gegenüber Schwankungen des osmotischen Druckes aus. Mischungen von gleichen Teilen Seewasser und Regenwasser, wie solche von 40 zu 60 Teilen, vertragen die Tiere ohne weiteres. Mischungen mit 20 - 25 Teilen Seewasser auf 100 Teile (entsprechend 0,72—0,9% Salz) sind die äufsersten Verdünnungen, die die Tiere noch einige Stunden ertragen. Ebenso resistent sind sie gegen Steigerung des osmotischen Druckes. (Biologisches Centralblatt **26**. 24—26. 1/1. Wien. Pharmakolog. Inst. Sep. v. Vf.) ROSA

B. Heile, *Über intravitale Beeinflussung autolytischer Vorgänge im Körper.* Die physiologische Heilwrkg. des Körpers kann durch seine autolytische verdauende Fermentwrkg. unterstützt werden bei der Behandlung tuberkulöser Abszesse durch Jodoformglycerineinspritzung, bei der Rückbildung von Neubildungen etc. durch Röntgenbestrahlung. Man bringt dadurch nicht nur lokal die Enzyme der Zelle zur Wrkg., es läfst sich auch durch lokale Leukocytose eine Anhäufung der intrazellulären Enzyme bewirken. Nach der Injektion von Cl erhält der tuberkulöse Eiter verdauende Eigenschaften, und die Gröfse seiner Purinbasen wird um das 3 fache vermehrt. Nach der Röntgenbestrahlung tritt Vermehrung der Harnsäure u. Purinbasen im Urin auf. Die Gröfse der Purinausscheidung wechselt, sie ist am gröfsten nach Bestrahlung lymphoider Organe (Leukämie, maligne Lymphome etc.), weniger stark bei Bestrahlung innerer Organe, so dafs man aus der Gröfse der Purinbasen Anhaltspunkte für die Intensität der Einw. der Röntgenstrahlen auf die Gewebe bekommt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 158—59. 23/11. 1905. [18—24/9.* 1904. Breslau.] Breslau.) PROSKAUER

G. Wetzel, *Der Wassergehalt des Ovarialeies auf verschiedenen Entwicklungsstufen.* Vf. machte seine Studien in Gemeinschaft mit **Sommer** an der Ringelnatter, um hieraus das embryonale Wachstum festzustellen. Dafür gibt die Best. des Wassergehaltes des Ovarialeies in den verschiedenen Entwicklungsstadien brauchbare Anhaltspunkte. Der Gehalt des ganzen Follikels an W. erhebt sich von St. auf 90% und sinkt dann bis zu 48%. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904. II. 2. Hälfte. 467—69. 23/11. 1905. [18—24/9.* 1904. Breslau.] Breslau.) PROSKAUER

G. Van Rynberk, *Untersuchungen über die Atmung der Fische* (cf. S. 254). Unterss. über den Mechanismus und die Reflexe bei der Atmung der Fische. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 708—18. 17/12.* 1905. Rom. Physiol. Lab. Neapel. Zoolog. Stat.) ROSA

E. P. Cathcart und **J. B. Leathes**, *Die Absorption der Proteine durch den Darmkanal.* Vff. weisen darauf hin, dafs das bekannte Experiment SALVIOLIS, welches beweisen sollte, dafs Peptone in der Darmwand in Albumin oder Globulin

übergehen, nicht beweisend ist, weil unter den von ihm verwandten Bedingungen überhaupt keine Absorption stattfindet. Wenn die Spaltprodd. des Eiweifses vom Darm aufgenommen wurden, findet man im Blut beständig ein Ansteigen von N-haltigen Substanzen, die durch Gerbsäure nicht gefällt werden. Das gleiche Verhalten zeigt die Leber. (Journ. of Physiology **33**. 462—75. 5/2. Lister Inst. of Prevent. Medicine.) ABDERHALDEN.

G. Marcuse, *Verhalten der Erdalkalien bei Stoffwechselversuchen mit Kaseïn und Edestin.* Nach den Verss. schafft Fütterung mit phosphorhaltigen Eiweifskörpern bessere Bedingungen für den Stoffwechsel, als Fütterung mit phosphorfreien Eiweifskörpern. Die Ausscheidung der MgO geht der N-Ausscheidung parallel, während diejenige des CaO davon unabhängig zu sein scheint. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 492—93. 23/11. 1905. [18—24/9.* 1904. Breslau.] Breslau.) PROSKAUER.

M. Rosenfeld, *Über Stoffwechselversuche bei abstinierenden Geisteskranken.* Vf. zählte zu seinen Verss. akute schwere Fälle von Katatonie, die in bezug auf die Nahrungsaufnahme ausgesprochene Störungen zeigten. Die Resorption der Eiweifskörper war nicht gestört, diejenige des Fettes nur in einem Falle ungestört. Ein toxischer Eiweifszerfall hatte sich weder während der Karenzzeit, noch in der Fütterungsperiode gezeigt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 94—97. 23/11. 1905. [18—24/9.* 1904. Breslau.] Strafsburg.) PROSKAUER.

Maurice Nicloux, *Über Chloroformanästhesie. Die Menge des Chloroforms vor, während und nach der ausgesprochenen Anästhesie und die Menge im Blut im Moment des Todes.* Bestst. des Chlf. vor und während der Anästhesie, die bis zum Tode des Tieres nach der vom Vf. kürzlich angegebenen Methode (S. 597) ausgeführt wurden, ergaben, dafs die zur Narkose nötige Menge des Chlf. mit den Tieren wechselt; sie ist nahe 50 mg in 100 ccm Blut, in einigen Verss. ein wenig höher, in einigen aber auch niedriger. Die tödliche Dosis scheint ähnlichen Variationen zu unterliegen. Die Grenze zwischen der anästhesierenden und der tödlichen Dosis ist relativ sehr eng. — Verss. über die Menge des Chlf. in dem Blut nach der Anästhesie während der Periode der Rückkehr zur Norm zeigen, dafs das Chlf. anfangs sehr schnell ausgeschieden wird: nach 5 Minuten sinkt der Gehalt an Chlf. ungefähr auf die Hälfte. Dann verschwindet es langsamer: nach 5 Stunden ist seine Menge in 100 ccm Blut ungefähr 7 mg; nach 7 Stunden ist das Chlf. wenn auch nicht ganz, doch wenigstens fast ganz verschwunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 303—5. [29/1.*].) RONA.

L. Popielski, *Über die physiologische Wirkung und chemische Natur des Sekretins.* Vf. hat früher darauf hingewiesen, dafs die Einführung von 20—30 ccm 0,4—0,5%iger Salzsäure in das Duodenum u. in den gröfseren Teil des Dünndarms eine gleichmäfsige Absonderung von Pankreassaft hervorruft, die etwa 20—30 Min. anhält. Er erklärte diesen Vorgang durch die Annahme einer Auslösung eines Reflexes. Durch die Entstehung des *Sekretins* schien diese Auffassung überflüssig. Vf. weist nun darauf hin, dafs die nach einmaliger Einführung von Salzsäure in das Duodenum erzeugte Sekretinon der Pankreasdrüse sich ganz wesentlich von der durch das in die Blutbahn eingebrachte Extrakt der Schleimhaut des Duodenums hervorgerufenen unterscheidet. Erstere dauert 20—30 Min., letztere nur 4—6—12 Min. Bei ersterer Art der Anregung der Pankreassekretion findet keine Änderung des Blutdruckes statt. Bei letsterer Art sinkt der Blutdruck, u. auch die Speicheldrüsen treten in Aktion. Schliefslich weist Vf. darauf hin, dafs die Salzsäure ausschliefslich auf das Duodenum u. den Dünndarm einwirkt, während auch Extrakte aus dem Magen und dem Dickdarm wirksam sind. — In zweiter Linie beschäftigt

sich Vf. mit der Frage nach der Natur des im Extrakt der genannten Schleimhäute enthaltenen Prod., das heifst des Sekretins. Es liefsen sich die Eiweifskörper durch Neutralisieren der sauren Lsg. oder durch Kochen entfernen, ohne dafs das Extrakt seine Wirksamkeit einbüfste. Vf. kommt zum Schlusse, dafs *Peptone* als wirksames Prinzip zu betrachten sind. Es gelang ihm, mit WITTEs Pepton genau dieselben Erscheinungen hervorzurufen. (Die Albumosen waren unwirksam.) (Centr. Bl. f. Physiol. **19**. 801—5. 27/1. Lemberg. Pharmakol. Inst.) ABDERHALDEN.

Reid Hunt, *Der Einfluſs der Thyroidfütterung auf die Vergiftung mit Acetonitril.* Wie die Verss. an weifsen Mäusen zeigen, wirkt Fütterung mit getrockneter Schilddrüsensubstanz von Schafen (etwa 7 % der Nahrung betragend) antagonistisch auf die Vergiftung mit *Acetonitril*, so dafs die Tiere etwas über die vierfache Menge dieses Giftes als sonst vertragen. Die schützende Wrkg. hält wenigstens 2 Wochen an, und sie tritt bereits in 2—3 Tagen nach Beginn der Fütterung in Erscheinung. Für Nitroprussidnatrium und Blausäure ist bei Thyroidfütterung eher eine erhöhte Empfänglichkeit zu konstatieren. Thyreoidektin, Pepton u. trocknes Blut erhöhen hingegen die Empfänglichkeit für Acetonitril. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 33—41. Okt. [1/9.] 1905. Washington. Hygien. Lab. des U. S. Public Health and Marine Hospital Service.) ROSA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Karl Schmitz, *Untersuchungen über das nach der Lustigschen Methode bereitete Choleravaccin.* LUSTIG u. GALEOTTI stellten aus den Bakterienleibern ein Nukleoproteïd her, mit dem sie Immunisierungsverss. ausführten. Vf. verfuhr zur Darst. dieser *Nukleoproteïde aus Choleravibrionen* derart, dafs er Agarkulturen derselben in 1 % ig. steriler Kalilauge aufquellen liefs und die fadenziehende, gelblichweifse M. mit Essigsäure (1 %) allmählich ausfällte. Der Nd. wird nach dem Auswaschen im Vakuum getrocknet.

Mit diesem Nd. wurden nun die Verss. angestellt; dieselben ergaben folgendes: Das *Choleranukleoproteïd* wirkte in grofsen Dosen auf den tierischen Organismus stark toxisch, in kleineren Dosen mitunter giftig. Es bestand dabei kein Unterschied zwischen dem aus einer virulenten oder avirulenten Kultur entstammenden Nukleoproteïd, das, unter bestimmten Bedingungen injiziert, einen hohen Immunitätsgrad erzeugte. Im Serum des mit dem Vaccin immunisierten Tieres treten spezifische Agglutinine auf, ebenso sind mittels des BORDETschen Vers. in dem Nukleoproteïdserum spezfische Immunkörper nachweisbar. (Z. f. Hyg. **52**. 1—30. Berl. Inst. z. Erforsch. d. Infekt.-Krankh.) PROSKAUER.

Rudolf D'heil, *Beitrag zur Frage des Bakteriengehalts der Milch und des Euters.* Zur Klärung der Frage der Herkunft der Bakterien, die in der Milch gefunden werden, wurden vom Vf. über die Bakterien der Euteroberfläche und der Milch vergleichende Unterss. angestellt. Fernere Unterss., die dem gleichen Zweck dienten, betrafen die Ermittlung des Keimgehalts der verschiedenen Milchportionen und des Eutergewebes, den Einfluſs der Art des Melkens u. des Seihens auf den Bakteriengehalt der Milch. Vf. erörtert schliefslich die Aussichten zur Gewinnung einer bakterienfreien Milch und kommt zu folgenden Schlufsfolgerungen: 1. Bei Kühen, die regelmäfsig gemolken und reinlich gehalten werden, bildet sich an der Zitzenmündung gewöhnlich kein Pfropf. Werden Kühe nicht gemolken, dann entsteht gewöhnlich ein solcher. Die B. des Pfropfes nimmt einige Tage in Anspruch und sein Bakteriengehalt steigt mit seinem Alter. — 2. Im Zitzenkanal (nicht im Strichkanal) eines milchhaltigen Euters befindet sich eine Milchsäule. — 3. Strich-

die sich innerhalb des Euters in der Milch vorfinden, sind durch die Zitzenöffnung hineingelangt. — 5. Das Drüsengewebe des Euters enthält Bakterien, aber nur in geringer Zahl. — 6. Dasselbe besitzt eine stark bakterientötende Kraft. — 7. Der erste Milchstrahl ist fast immer der bakterienreichste. — 8. Der höhere Keimgehalt der Melkmaschinenmilch ist durch die Schwierigkeit, die das Reinigen solcher Maschinen bietet, bedingt. — 10. Das Seihen der Milch ist für deren Bakteriengehalt belanglos. Dasselbe empfiehlt sich lediglich zur Säuberung der Milch von Schmutz. (Arb. a. d. Hyg. Inst. d. kgl. Tierärztl. Hochsch. Berlin. Nr. 7. Giefsen. 1906. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Hasenbäumer, *Schädlichkeit von Cyanverbindungen für die Fischzucht.* Neuerdings wird ein Teil der bei der Entzuckerung der Melasse verbleibenden Schlempe auf Cyankalium u. Ammoniumsulfat verarbeitet. Die hierbei entstehenden Waschwässer enthalten geringe Mengen von Cyan- und Ferrocyanverbb. Zur Beurteilung ihrer Schädlichkeit für Fischwässer wurden vom Vf. Verss. mit Schleien, Goldfischen und Karpfen angestellt mit folgendem Ergebnis: KCN ist äufserst giftig für Fische. 0,0018 g in 1 l wirken schon nach kurzer Zeit tödlich. Bei Ferrocyankalium beginnt die schädliche Wrkg. mit einem Gehalte von 1,5—3,0 g in 1 l, bei Ferricyankalium bei einem Gehalte von etwa 1,7 g in 1 l. Rhodankalium u. Rhodanammonium wirken schädlich bei einer Konzentration von etwa 1,5 g in 1 l. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 97—101. 15/1. Münster i. W. Landw. Versuchsstat.) WOY.

A. Olig u. **J. Tillmans**, *Beiträge zur Kenntnis holländischer Butter.* Um die Reinheit aus Holland importierter Butter beurteilen zu können, haben Vff. eine grofse Zahl Proben holländischer Milch selbst verbuttert und auf Refraktion, RMZ. und VZ. untersucht. Sie ergänzen nunmehr ihre Mitteilung (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 728; C. **1905**. I. 396) durch Bekanntgabe dieser Zahlen. An eine raffinierte Fälschung der Butter in Holland mit tierischen Fetten ist nicht zu zweifeln. Vff. sprechen sich dafür aus, dafs sämtliche Butter, wie die übrigen Fette, unter die Beststt. des Fleischbeschaugesetzes gestellt würde und nur über bestimmte Einfuhrstellen, an denen Untersuchungsämter bestehen, eingeführt werden dürfte. Auf Grund der an der Einfuhrstelle vorgenommenen Vorprüfung würde dann die mit holländischem Staatsstempel versehene Butter ohne chemische Unters. zur Einfuhr gelangen, während die nicht mit Staatsstempel versehene Butter der chemischen Unters. unterworfen würde u. bei einer RMZ. von unter 28 als verdächtig zurückgewiesen werden müfste, wenn nicht ihre Unverfälschtheit nachgewiesen werden könnte. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 81—93. 15/1. Emmerich. Staatl. chem. Untersuchungsamt für die Auslandsfleischbeschau.) WOY.

A. D. Emmett und **H. S. Grindley**, *Die Chemie des Fleisches. 3. Mitteilung. Eine Studie über den Phosphorgehalt des Fleisches.* Vff. berichten zunächst über vergleichende Unterss. zur *Trennung und Best. der anorganischen und organischen Formen des Phosphors*, wonach die HART-ANDREWSsche Methode (Amer. Chem. J. **30**. 470; C. **1904**. I. 395) bei wss. Extrakten des Fleisches nach Entfernung des koagulierbaren Eiweifses befriedigende Resultate gibt. Den eigentlichen Gegenstand der Abhandlung bildet eine eingehende Studie über *Art u. Mengen der im Fleische vorkommenden Phosphorverbb.* Danach ist der Phosphorgehalt von Rind- u. Kalbfleisch verschieden. — Vom Gesamt-P des Rindfleisches sind 75%, von dem des

organ. Phosphor. — Der l. organ. P beträgt beim Rindfleisch $^1/_3$, beim Kalbfleisch $^1/_4$ des gesamten l. Phosphor. — Das Verhältnis des l. organ. zum l. anorgan. P ist beim Rindfleisch 3 : 5, beim Kalbfleisch 3 : 9. — Der P bildet 23,4% der Asche des Rindfleisches u. 20,2% der Asche des Kalbfleisches. 17,8, bezw. 12,8% der Asche sind l. P. — Der Fettgehalt verschiedener Kalbfleischstücke hat geringen Einfluſs auf den Gesamt-P. Die dem Knochengerüst zunächst liegenden Teile des Kalbfleisches scheinen mehr unl. Teile zu enthalten, als andere Teile. — Die verschiedene Zubereitung von Fleisch ergibt Prodd., deren P-Gehalt deutlich differiert. — Der wasserl. organ. P von wss. Fleischextrakten steht mit dem koagulierten Eiweiſs, den Albumosen, oder den Peptonen nicht in Verb. — Die l. organ. P-Verbb. des Fleisches sind, auch bei Ggw. von viel überschüssiger HNO_3, sehr beständig. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 25—63. Jan. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) ALEX.

A. Beythien, *Über Citronensaft.* In der mit BOHRISCH veröffentlichten Arbeit (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **9**. 455; C. **1905**. I. 1671) wurde die Höhe des N-Gehalts als besonderes Merkzeichen eines natürlichen Citronensaftes erachtet. In einem Falle war nun ein Prod., das vom Fabrikanten hartnäckig als ein Naturprod. bezeichnet wurde, fast N-frei, u. es erschien undenkbar, daſs hier ein natürlicher Citronensaft vorliegen sollte. Da das betreffende Prod. jedoch nach Angabe des Fabrikanten mit Tierkohle behandelt worden war, so wurde die Einw. der Tierkohle auf den N-Gehalt des Citronensaftes besonders geprüft. Eine Behandlung mit Tierkohle verringert zwar den N-Gehalt des Citronensaftes wesentlich, aber selbst 4stündiges Kochen mit groſser Menge Tierkohle reichten nicht aus, um Prodd. mit weniger als 30 mg N in 100 ccm Saft zu erzielen. Dampft man Citronensaft im Vakuum bis zur Sirupsdicke ein, fällt mit A., filtriert vom Nd. ab, verjagt den A., löst mit W. zum alten Vol. und klärt dann mit Tierkohle, ein Verf., das der obige Fabrikant eingeschlagen haben wollte, so scheiden sich N zu 29—39%, die Mineralstoffe zu 77%, P_2O_5 zu 68—78%, die Alkalität zu 79—84% aus.

Ein neues Handelsprod., das unter dem Namen *Citrovin* oder *Citrovinessig* als Ersatz für Citronensäure und Essig zur Bereitung von Speisen u. Getränken empfohlen wird und auf der Etikette als ein Gemisch von Essigsäure u. Citronensäure hinreichend deutlich gekennzeichnet wird, hatte D. 1,0291 und enthielt in 100 ccm Extrakt direkt 3,60 g, Mineralstoffe 0,045 g, Essigsäure 9,87 g, Citronensäure 3,20 g. Weinsäure, Salicylsäure und Zucker fehlen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 101 bis 105. 15/1. Dresden. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) WOY.

Medizinische Chemie.

Martin Kochmann, *Theorie der Narkose.* Zusammenfassende Darst. der Theorien der Narkose mit hauptsächlicher Berücksichtigung der von H. MEYER u. OVERTON aufgestellten Theorie. (Biochem. Centr.-Bl. **4**. 689—98. 12/2. Gand. Belgien.) RONA.

Alfred Fuchs, *Untersuchungen des Liquor cerebrospinalis, mit spezieller Berücksichtigung der Chemie desselben.* Bei allen Formen der Meningitis fand sich eine Erhöhung der Gefrierpunktserniedrigung in der Cerebrospinalflüssigkeit (Δ = —0,46 bis —0,48°), die spezifische Leitfähigkeit wurde geringer. Bei Meningitis findet eine Verschiebung im Gehalte der organischen und anorganischen Substanzen statt. Bei progressiver Paralyse ist dieses Verhalten ein entgegengesetztes. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 292. 23/11. 1905. [18. bis 24/9.* 1904. Breslau.] Wien.) PROSKAUER.

Harne (ca. 25 g pro Tag Ausscheidungsmenge) u. im Blute eines Patienten. Durch Fruchtzuckereingabe war ein alimentärer Einfluſs auf die Zuckerausscheidung nicht wahrzunehmen. Gleichzeitig wies Vf. nach, daſs auch in Fällen von hochgradigem gewöhnlichem Diabetes neben Traubenzucker zugleich Fruchtzucker, wenn auch in bedeutend kleineren Mengen, im Harn mit ausgeschieden wird. Zum Nachweis der Lävulosurie ist unbedingt die Polarisation mit hinzuzuziehen. Findet sich ein Harn linksdrehend, so muſs festgestellt werden, daſs dies nicht durch gepaarte Glykuronsäuren hervorgerufen wird. Man führt dann die SELIWANOFFsche Rk. in der Weise aus, daſs man gleiche Teile Harn, HCl u. einige Körnchen Resorcin erhitzt; schon bei etwa 90° tritt die charakteristische feuerrote Farbe ein. Beim Erkalten entsteht ein braunroter Nd.; beim Ausschütteln mit Amylalkohol geht in diesen nach dem Sättigen mit Na_2CO_3 ein fluoreszierender rosaroter Farbstoff über. Die amylalkoh. Lsg. zeigt einen Doppelstreifen im Blaugrün u. Grün. Nach der Vergärung des Harns darf weder Linksdrehung, noch Reduktion, noch die SELIWANOFFsche Rk. mehr auftreten.

Die Ggw. des Fruchtzuckers im Organismus erklärt Vf. durch Umwandlung von Glykogen und von Traubenzucker infolge hydrolytischer Spaltungen. Das aus der Leber einer mit Fruchtzucker gefütterten Katze gewonnene Glykogen ging unter Einw. von Diastase zunächst in Traubenzucker über; nach mehreren Stunden fanden sich aber bereits groſse Mengen von Fruchtzucker vor. Die Entstehung der Lävulosediabetes aus der Traubenzuckerdiabetes könnte möglicherweise als eine individuelle Steigerung der hydrolytischen Prozesse, vielleicht besonders in der Leber, durch noch unbekannte Faktoren angesehen werden. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 39—41. 23/11. 1905. [18.—24/9.* 1904. Breslau.] Berlin.) PROSKAUER.

Frank P. Underhill, *Einige Beiträge zum experimentellen Diabetes.* Bei lokaler Applikation von Piperidin, Nikotin etc. auf das Pankreas bei Hunden tritt regelmäſsig Hyperglykämie auf. Da derselbe Erfolg auch bei der Applikation auf die Milz, bei intraperitonealer Injektion oder bei direkter Einführung ins Blut eintritt, erfolgt die Wrkg. dieser Substanzen wohl nicht direkt, sondern durch Vermittlung der Zirkulation. Die Hyperglykämie und Glucosurie, die durch Piperidin, Coniin, Nikotin, Curare, Ä., Chlf., Morphin, Kohlenoxyd, Pyrogallol etc. hervorgerufen wird, ist nach Vf. nicht etwa auf eine spezifische Aktion auf das Pankreas zurückzuführen, sondern darauf, daſs diese Körper durch Reizung des Atemcentrums Dyspnoe erzeugen, die an und für sich Hyperglykämie und konsekutive Glucosurie zur Folge hat. Diese Überlegungen erklären jedoch den Adrenalindiabetes nicht. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 113—30. Okt. [10/8.] 1905. YALE-Univ. The Sheffield Lab. of Physiolog. Chem.) RONA.

Eduard Pflüger, *Über die durch chirurgische Operationen angeblich bedingten Glucosurien. (Als Nachtrag zu meiner zweiten Antwort an O. Minkowski.)* (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **53**. 331; C. **1905**. II. 1280; PFLÜGERs Arch. **110**. 1; C. **1905**. II. 1551 u. S. 583). Kritisch-polemische Betrachtungen über die Behauptung von MINKOWSKI, daſs alle möglichen chirurgischen Operationen Glucosurie zu erzeugen vermögen. (PLÜGERs Arch. **111**. 144—51. 25/1. Bonn. Physiol. Lab.) RONA.

Friedr. Necker, nach gemeinsamen Unterss. mit **L. Scheuer**, *Über einige konstante Befunde im Harn bei Pneumonien.* Bei der typischen krupösen Pneumonie fanden sich während regelmäſsiger Albuminurie im Harn Pepton, eine ge-

bares Nukleoproteïd; dabei bestand Verminderung der Chlorausscheidung. Intensi Kalkfällungen bei Pneumonie machten wiederholt auf tuberkulöse Affektionen d Lunge aufmerksam. Bei kritischem Fieberabfall und n. Resolution schwand in d Regel kurze Zeit nach Entfieberung zunächst das Nukleoproteïd aus dem Har ihm folgte am 3. oder 4. Tage die mit NaCl fällbare Protalbumose. Am längste war das Pepton (5. oder 6. Tag nach der Krise) nachweisbar. (Verh. d. Ge Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 42. 23/11. 1905. [18.—24/9.* 1904. Breslau Wien. Pathol.-chem. Lab. k. k. Krankenanst. Rudolfstift.) PROSKAUER.

Kumoji Sasaki, *Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Ascitesflüssigkeit bei experimentell erzeugter Niereninsuffizienz.* In Übereinstimmung mit den Angaben von P. F. RICHTER (Berl. klin. Wchschr. **1905**) konnte Vf. bei Kaninchen durch subkutane Urannitratinjektionen neben einer akuten, tödlich verlaufenden Nephritis experimentell Ascites und Pleuraergüsse hervorrufen. Die vergleichende Best. der elektrischen Leitfähigkeit des Blutserums u. der Ascitesflüssigkeit zeigte, dafs letztere dieselbe Leitfähigkeit wie das Blutserum aufweisen kann, neben gelegentlichen geringen Abweichungen davon. Keineswegs kann die Ergufsflüssigkeit als Elektrolytendepot in dem Sinne angesprochen werden, dafs sie reicher an Elektrolyten als das Blut sein müsse. Weitere Verss. ergaben, dafs bei der experimentell erzeugten Niereninsuffizienz eine irgendwie erheblichere Vermehrung der Elektrolyten, so weit man als Mafsstab für sie den Chlorgehalt annehmen darf, in den Geweben des Körpers nicht auftreten mufs. (VIRCHOWs Arch. **183**. 180—88. 2/2. Berlin. Exper.-biolog. Abt. des kgl. patholog. Inst. d. Univ.) RONA.

Agrikulturchemie.

Wein, *Die Ernährung der Gerste mit Kalium unter Berücksichtigung ihrer Qualität.* Vf. gibt als Schlufsfolgerung theoretischer Ausführungen und praktischer Ergebnisse der wissenschaftlichen Felddüngungsverss., dafs die Gerste neben P_2O_5 und Stickstoff in ll. Zustand auch ll. Kalium braucht, das ihr durch die Düngung zuzuführen ist. Die Versorgung der Gerste mit allen drei Nährstoffen in der richtigen Form macht den Gerstenbau rentabel und verbessert die Qualität, wenn sie vorher zu wünschen übrig gelassen hat. War die Qualität vordem schon eine gute, so wird eine ansehnliche Erhöhung der Erträge die Folge der richtigen Düngung sein. Die Gerste ist überhaupt eine anspruchsvolle Feldfrucht, ganz besonders ist sie dies aber in jugendlichem Zustande, weshalb auch in den besseren Böden für ll. Kalium gesorgt werden mufs. Die Gaben an Kalium können verhältnismäfsig klein sein, wenn die Vorfrucht reichlich mit gutem Stallmist gedüngt worden ist, sie müssen entsprechend gesteigert werden, wenn die Gerste in dritter oder vierter Tracht gebaut wird. Die Gerste bevorzugt den Kainit vor dem 40%ig. Kaliumdüngesalz, wird aber in schweren Böden richtiger mit letzteren gedüngt, um Verkrustung tunlichst zu vermeiden. Die Kaliumsalze werden am besten einige Zeit vor der Aussaat untergebracht. Ein u. derselbe Boden kann, je nach Umständen, als nicht kalihungrig und auch als kalihungrig sich erweisen, je nachdem man Höchsterträge durch P_2O_5-N-Düngung erzielen will oder mit geringen Erträgen zufrieden ist. Gegenüber einer Bemerkung von REITMAIR (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 863; C. **1905**. II. 1821), Vf. stünde mit seinen Anschauungen über die Bedeutung der Kaliüngung recht vereinzelt da, führt Verfasser Äufserungen von WAGNER, SCHNEIDEWIND, STOKLASA an, die in der Schätzung der Kaliumdüngung

Friedrich Strohmer, *Bericht über die von der Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie im Jahre 1905 ausgeführten Düngungsversuche mit Kalkstickstoff zu Zuckerrüben.* Bei einem 15 Tage nach der *Kalkstickstoffdüngung* erfolgenden Anbau wurde die Anfangsentw. der *Zuckerrüben* nicht geschädigt, sondern eher begünstigt. Der Kalkstickstoff zeigte sich in seiner Düngewirkung dem Chilisalpeter zum mindesten gleichwertig und dem schwefelsauren Ammonium überlegen. Auch die Qualität der Zuckerrübe wurde durch den Kalkstickstoff in keiner anderen Weise beeinflufst, wie dies durch die anderen N-Dünger des Handels geschieht. Bei einem von MIENZIL unter ähnlichen Bedingungen wie die Parzellenverss. des Vfs. angestellten Feldvers., über den Vf. berichtet, zeigte sich sogar, dafs die durch Kalkstickstoff erzielte Ertragssteigerung an *Rüben* u. Zucker mehrfach gröfser war, als die durch Chilesalpeter herbeigeführte. Der Kalkstickstoff vermag demnach bei richtiger und rechtzeitiger Unterbringung, passendem Boden, entsprechender Witterung etc. als N-Dünger zu Zuckerrüben dasselbe zu leisten wie der Chilisalpeter. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. und Landw. **34**. 661 bis 685. Chem.-techn. Vers.-Stat. des Centr.-Ver. f. Rübenzuck.-Ind.) MACH.

Georg Haase, *Die Braugerste, ihre Kultur, Eigenschaften und Verwertung.* Vf. bespricht feldmäfsige Anbauverss., die auf seine Veranlassung in Schlesien angestellt worden sind, um den Einfluſs verschiedener Düngung auf Ertrag und Güte der Gerste zum Ausdruck zu bringen, ferner die Bedingungen, unter denen man durch planmäfsige Düngung ungünstige Witterungsverhältnisse ausgleichen kann, u. die Anforderungen, die an gute Braugerste zu stellen sind. Letztere werden dahin zusammengefafst: Zwischen Stärke u. Eiweifsgehalt in der Gerste bestehen Gesetzmäfsigkeiten, und zwar in der Art, dafs mit steigendem Eiweifsgehalt der Extrakt proportional fällt. Der Eiweifsgehalt ist der wichtigste Bestandteil in der Gerste. Die äufsere Beurteilung der Gerste hat nur noch untergeordnete Bedeutung, da Spelzenbeschaffenheit, Farbe und Kornform keine sicheren Aufschlüsse über die Qualität der Gerste geben. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 35—40. 27/1. 1906. [10/11.* 1905.] Breslau. Vortrag in der Ökonomischen Gesellschaft im Königreich Sachsen zu Dresden.) WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Sachs, *Der Kleinit, ein hexagonales Quecksilberoxychlorid von Terlingua in Texas.* Unter den von HILL ihrem Auftreten, von MOSES ihrer Zus. und physikalischen Beschaffenheit nach beschriebenen Quecksilbermineralien (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 251—52. 253—63; C. **1903**. II. 1083) befand sich ein wegen geringer Menge nicht genauer bestimmbares, das wahrscheinlich mit dem dem Vf. vorliegenden identisch ist. Dasselbe ist neu, sicher hexagonal und bildet meist 1—2 mm lange Säulen mit der Basis. Es ist schwefelgelb bis orangefarben, besitzt vorzügliche basale Spaltbarkeit, Härte 3—4, D. 7,441, sublimiert unter B. von Quecksilberchlorid und etwas Hg und liefert, mit der fünffachen Menge Soda geglüht, ein Sublimat von reinem Hg und eine NaCl-haltige Schmelze; in mäfsig konz. HCl oder HNO_3 ist es l. 3 Analysen, von denen die eine 86,78 Hg, 7,94 Cl und 5,28 O ergab, führen auf die Formel $HgCl_2 + 3HgO = Hg_4Cl_2O_3$. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 1091—94. [21/12. 1905.*] Breslau. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

J. Königsberger u. W. J. Müller, *Über die Flüssigkeitseinschlüsse in (per alpiner Mineralklüfte.* Nach SORBY muſs in Flüssigkeitseinschlüssen das Volum. verhältnis der Libelle zur Fl. überall das Gleiche sein, spätere Unters. bestätigt diese Annahme nicht, jetzt finden die Vff., daſs dieselbe bei Kluftmineralien i. Biotitprotogins des Aarmassivs zutrifft, daſs die Analyse der Einschlüsse auf 1–2 genau die Zus. der homogenen fl. Phase bei der Auskristallisation ergibt und Temperatur der Auskristallisation auf etwa 15° genau berechnet werden ka. U. Mk. lieſs sich erkennen, daſs die Libellen des in einem kleinen elektrisch. Ofen liegenden Kristalls innerhalb eines Temperaturintervalls von 3—12° ve. schwanden, und zwar bei etwas über 200°. Auf etwa 1% genau erwies sich in der gesamte Einschluſs als homogener Teil der fl. Phase, und war das Verhält. von Libelle zu Fl. konstant. Das Verhältnis W. : CO_2 wurde im Quarz des Alpiner gletschers zu 92 : 8 bis 91 : 9, im Quarz vom Bächistock zu 83 : 17 und 92 : 8 b. stimmt, wobei etwa 1—2% CO_2 gebunden sind. Als Zus. der Einschlüsse i. Quarz des Bächistockes wurden 83,4 H_2O, 9,5 CO_2, 2,0 Na, 0,7 K, 0,2 (?) Li, 0,1. 1,6 Cl, 0,5 SO_4, 1,8 CO_3 gefunden. Die Ggw. von ziemlich viel (7%) Alkalien ist für die Mineralbildung von höchster Bedeutung. (Centr.-Bl. f. Min. u. Ge. **1906**. 72—77. 1/2. Freiburg i. Br. u. Mülhausen i. Els.) HAZARD

A. Lacroix, *Das Tiefengestein gewisser Leukotephrite der Somma.* Bereits seinem Werke „Les enclaves des roches volcaniques" (S. 520) beschrieb Vf. Einschlüsse von olivinführendem Monzonit in Sommatuffen und vermutete, daſs die Tiefengesteine zu den Leukotephriten gehörten. Später (Nouvelles Archives du Muséum [4] 1. 189) führte er für dieselben den Namen *Sommait* ein, und jetzt begründet er eingehend jene Meinung. Er fand die holokristallinen, mehr oder weniger grobkörnigen, gabbroähnlichen Gesteine oft als sehr groſse Blöcke in den Schluchten der Somma. Apatit ist der älteste Gemengteil, ihm folgt Olivin, dann die Plagioklase, jünger sind Leucit, der oft mit den Plagioklasen ophitisch verwachsene Augit und Biotit, den Schluſs macht der alle anderen Mineralien einhüllende nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingte Orthoklas. Nach alledem repräsentiert der Sommait einen neuen Typus, einen olivinführenden Leucitmonzonit. Der Analysen wurde sichergestellt, daſs die Sommaite das Tiefengestein, die mikrolithischen Leukotephrite das Ergussgestein des nämlichen Magmas sind. Die Berechnung des prozentarischen Anteils der einzelnen Mineralien ergibt, daſs in beiden Gesteinstypen die Plagioklase und Erze den festen Bestand bilden, während Orthoklas und Leucit einerseits, Olivin u. Pyroxen andererseits je nach den Erstarrungsbedingungen schwanken. Die granitoide Form gewisser orthoklasfreier oder -armer mikrolithischer Leukotephrite der Somma wird einen Olivinmonzonit darstellen, welcher ohne Änderung der chemischen Zus. wachsende Leucitmengen in dem Maſse enthalten kann, wie der Olivin vor dem Augit weicht, u. der Orthoklas noch mehr abnimmt. Derartige granitoide Leukotephrite, die in der Hauptsache aus Plagioklas, Leucit und Augit bestehen, konnte Vf. tatsächlich auch von der Somma analysieren. Vf. vermutet, daſs die Sommaite im Inneren der Somma allenthalben anstehen, u. weist darauf hin, daſs die zahllosen metamorphen Kalksteinblöcke z.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H.
1.	50,10	0,97	10,93	2,65	4,65	6,60	9,75	2,03	4,21	0,57	0.
2.	50,20	1,19	18,80	1,79	4,62	5,55	8,77	1,71	6,07	0,31	1.
3.	51,65	1,19	19,59	0,93	6,23	4,24	8,02	2,38	4,90	0,41	1.
4.	50,39	nicht best.	19,43	3,83	7,10	2,33	9,13	2,45	4,91	nicht best.	0.
5.	47,61	1,26	16,12	0,91	6,22	7,27	12,45	1,76	4,75	0,38	1.

[1]) Mit Sp. Cl. — [2]) Mit 0,34 BaO, 0,14 SrO, 0,03 SO_3.

reicher Sommait, 2. an Leucit und Augit reicheres Gestein, 3. feinkörniges Ganggestein mit vorwaltendem Leucit u. Augit, 4. mikrolithischer Leukotephrit, gangförmig in Tuffen des Atrio del Cavallo, 5. granitoider Leukotephrit der Somma. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1188—93. [26/12. 1905.*].) HAZARD.

Deprat, *Trachyte und Hypersthenandesite carbonischen Alters in Korsika.* Die hellen, blasigen, sich rauh anfühlenden Gesteine sehen recenten Laven aufserordentlich ähnlich. Die erste Generation wird von Sanidin, Andesinoligoklas, Hypersthen und spärlichem Augit gebildet, die zweite besteht aus vereinzelten Hypersthenmikrolithen, Augit, spärlichem Magnetit überwiegendem Orthoklas, hin und wieder Plagioklas. (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 1249—50. [26/12. 1905.*].) HAZARD.

A. F. Stahl, *Einige Bemerkungen zum Artikel Prof. H. Potoniés: Zur Frage nach den Urmaterialien der Petrolea.* Vf. polemisiert gegen POTONIÉ, der das Petroleum für ein Destillationsprod. aus Sapropel-(Faulschlamm-)gesteinen hält. Eine Erwärmung der zu der B. abbauwürdiger Ölfelder nötigen warmen Flächen von Sapropelgesteinen auf die 300° übersteigende Destillationstemperatur ist weder durch vulkanische Erscheinungen, noch durch die innere Erdwärme möglich. Ferner wäre die Dest. der harzigen (Asphalt-)Bestandteile des Rohpetroleums ohne Zers. und das Vorkommen von Sapropelgesteinen mitten in den ölführenden Schichten schwer erklärbar. — Nach Ansicht des Vfs. ist das Erdöl das Prod. einer chemischen Rk., wobei Fe, S, C und H in Betracht kommen (vgl. Chem.-Ztg. **29**. 665; C. **1905**. II. 787). (Chem.-Ztg. **30**. 18. 10/1. Warschau.) BLOCH.

Analytische Chemie.

A. Olig und **J. Tillmans**, *Über die Wiedergewinnung von Jod aus den Rückständen von der Jodzahlbestimmung.* Die nach dem Titrieren der Jodzahlen erhaltene Fl. wird in einem gröfseren Scheidetrichter zur Trennung des Chlf. gesammelt, das Chlf. abgelassen u. die wss. Fll., nachdem gröfsere Mengen gesammelt sind, in einer grofsen Porzellanschale mit überschüssiger (käuflicher) Soda stark eingedampft. Das ausgeschiedene HgO, das noch basisches Carbonat, unter Umständen auch etwas freies Hg enthalten kann, wird abfiltriert. Will man auch das Hg wieder gewinnen, so kann man diese Rückstände sammeln, sie in Königswasser lösen u. durch Kristallisation oder Sublimation zu reinigen versuchen. Das Filtrat vom Hg.-Nd., das meist noch geringe Mengen von Hg enthält, wird zur Trockne verdampft und unter dem Abzuge zur Zerstörung des tetrathionsauren Natriums u. des vorhandenen überschüssigen Thiosulfats geglüht. Nach dem Erkalten wird die geglühte M. mit nicht zu viel W. ausgekocht und vom Unlöslichen abfiltriert. Die filtrierte Lsg., die jetzt frei von Hg ist, wird in grofse Erlenmeyerkolben gegeben, vorsichtig mit starker HCl angesäuert, etwas erwärmt und alsdann starke HCl und eine konz. Lsg. von Kaliumdichromat zugegeben, bis die über dem ausfallenden Jod stehende Lsg. nach einiger Zeit grünlich geworden ist. Nach dem Absitzen wird das ausgeschiedene Jod abfiltriert u. mit geringen Mengen W. ausgewaschen. Die Waschwässer werden zwecks Bindung des freien Jods mit Thiosulfat versetzt und mit den ursprünglichen Rückständen vereinigt. Zur weiteren Reinigung wird das Jod sublimiert. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 95—97. 15/1. Emmerich. Staatl. chem. Untersuchungsamt für die Auslandsfleischbeschau.) WOY.

R. Nowicki, *Über die Verwendung der Glasbehälter zum Aufbewahren, Transportieren der Gasproben und zwar speziell der in den Kohlengruben vorkommenden Gase.* Vf. beschreibt eine hauptsächlich für Bergwerkszwecke bestimmte, bequem dicht schliefsende Flasche „Aureol" zur Probenahme von Gasen (besonders von Bergwerksluft), mit welcher sich bequem CO_2, O u. CH_4 bestimmen lassen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 62—63. 3/2. Mährisch-Ostrau.) Bloch

E. K., *Das Citronsche Gärsaccharoskop.* Der zur Best. des Zuckers im Ha bestimmte App. ist ein Aräometer, das die Änderung der Harndichte nach vo ständiger Vergärung des Zuckers auf einer Skala anzeigt u. mit dem Roberts Faktor auf % Zucker umrechnet. Zur Ausführung der Analyse sind ¼ l Ha nötig, das Ergebnis wird in etwa 2 Stunden erhalten. Vf. hat bei Vergle unters. mit dem Polarimeter zufriedenstellende Zahlen erhalten. Der App. ist beziehen durch Richard Kallmeyer & Co., Berlin. (Apoth.-Ztg. **21**. 81—82. Wo

Robert Rosenthal, *Über die Methodik der cytologischen Untersuchung.* D zu untersuchende Cerebrospinalfl. wird nicht centrifugiert, sondern eine bestim Menge derselben nach Verdünnung mit Methylviolett in 4%ig. Essiglsg. gefär die sichtbar gewordenen Zellen werden mkr. gezählt. (Verh. d. Ges. Deutsch Naturf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 292—93. 23/11. 1905. [18.—24/9.* 1904. Breslau.) Wo Proskauer

Alfred C. Chapman und **H. D. Law**, *Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs. II. Die Bestimmung von Spuren Arsen nach der Marsh-Berzeliusschen Methode und die „Unempfindlichkeit" des Zinks.* (cf. The Analyst **30**. 307. **1905**. II. 1573.) Die Marshsche Probe zeigt ca. $^1/_{500}$ mg As an, vorausgesetzt, daß das Zn mit der arsenigen S. reagiert. Zusatz von Platinchloridlsg. ist unzulässig, ebenso Palladiumchlorid, Ni- und Co-Salze schwächen die Rk., Sn-, Pb- und Cu-Salze nicht. Die Stellung der Elemente in der Spannungsreihe entscheidet nicht allein über das Zurückhalten von As. Entscheidend ist der Betrag der Überspannung, der für die einzelnen Metalle nötig ist, um H_2 zu entwickeln. Die reduzierende Kraft ist der Überspannung proportional. Aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Reduktionsvorgang folgt, daß die aktive M. des As der Menge der unreduzierten arsenigen S. und dem Potential des H_2 proportional ist. Ist letzterer Wert hoch (wie beim reinen Zn), so bleibt sehr wenig As unreduziert ($< {}^1/_{500}$ mg), ist der Wert, wie am platinierten Pb, niedrig, so bleibt mehr als 1 mg As_2O_3 unreduziert. Fe gehört, entgegen Tafels Angaben, zu den schwer reduzierenden Metallen. Doch fällt das Potential das Zn bei Zusatz eines Fe-Salzes nicht sofort, wenn man die Lsg. nicht stark schüttelt.

Die Vff. studieren die Wrkg. der zugesetzten Metalle, indem sie nicht Lsgg., sondern Legierungen des betreffenden Metalls mit Zn benutzen. Auch bei dieser Anordnung hält Fe viel As zurück. Unempfindliches Zn kann durch Zugabe eines nicht schädlichen Salzes (wie Cd-, Pb-, Sn-Salz) wieder empfindlich gemacht werden. Das unempfindliche Zn enthält oftmals Fe. Mg für sich läßt nicht alles As finden und wird durch Zusatz von Ni oder Fe noch schlechter, durch Zusatz von Sn-, Cu- oder Pb-Salz so aktiv, daß kein As in Lsg. bleibt. Mit Arsensäure findet man dieselben Resultate wie mit arseniger S.

Die Vff. reduzieren Arsensäure u. arsenige S. elektrolytisch mit verschiedenen Kathoden. Mit Cu, Ag, Ni, Pt u. Fe finden sie keine quantitative Reduktion. As selbst scheint eine hohe Überspannung zu besitzen. Mit Arsensäure erhält man nie quantitative Ausbeuten, wohl weil stets etwas AsO_4''' zur Anode wandert und der kathodischen Reduktion entgeht. Schließlich werden die EMK. von Elementen des Typus Hg | Hg_2SO_4 n. H_2SO_4 | Zn mit und ohne Salzzusatz gemessen. Zusatz

In der Diskussion wird an die stark reduzierende Kraft selbst des molekularen H_2 erinnert u. die Vermutung ausgesprochen, daſs nicht elektrische Erscheinungen, sondern einfache Oberflächenveränderung die Unempfindlichkeit bewirken. In TAFELs Verss. kann das Fe passiv gewesen sein. Weitere Verss. mit Al sind anzustellen. Die reduzierende Kraft des molekularen H_2 ist nur wenig verschieden von der des H-Ions an Platinschwarz. Arsenige S. kann man kaum mehr als S. rechnen; doch bildet sie komplexe SS. (The Analyst **31**. 3—21. Jan. 1906. [6/12. 1905.*].) W. A. ROTH-Berlin.

C. Bender, *Zur Verkokungsprobe.* An der von CONSTANS und ROUGEOT mitgeteilten verbesserten Bochumer Methode (Z. f. angew. Ch. **17**. 737; C. **1904**. II. 165) fällt dem Vf. auf, daſs ein durchbohrter Deckel benutzt wird, während sonst bei der Verkokungsprobe ein Erhitzen unter Luftabschluſs verlangt wird. Wenn auch vielleicht bei dem schwer verbrennlichen westfälischen Koks hierdurch kein bemerkenswerter Fehler entsteht, so wird doch bei anderen Brennstoffen, die einen mehr porösen Koks hinterlassen, ein Weiterbrennen des Rückstandes stattfinden, so daſs dann niedrigere Koksausbeuten erhalten werden. Es ist daher die Bochumer Methode nur mit Vorsicht anzuwenden. Was die Probenahme anbetrifft, so kann diese richtig nur beim Abladen oder Aufladen eines Wagens genommen werden, aber kaum vom beladenen Wagen selbst. (Z. f. angew. Ch. **19**. 183. 2/2. 1906. [14/12. 1905.] Wiesbaden.) WOY.

H. Matthes, *Über quantitative Bestimmungen mit Hilfe des Eintauchrefraktometers.* Der Vortrag von WAGNER (S. 91) veranlaſst den Vf. zu einer kritischen Besprechung, welche Genauigkeit man vom Eintauchrefraktometer bei quantitativen Bestst. überhaupt erwarten kann, ob insbesondere die von WAGNER angegebenen Vorteile bei der Zuckerbest. gesichert sind, und verneint dieses. Zur quantitativen Best. von Ndd. etc. ist das Eintauchrefraktometer weniger geeignet, da ein zu peinliches Arbeiten erforderlich ist, u. schon durch kleine Schwankungen im Reinheitsgrad u. in der Temperatur sehr erhebliche Fehler zu Stande kommen. (Chem.-Ztg. **30**. 101—2. 3/2. Jena.) WOY.

A. Kickton, *Versuche über die gewichtsanalytische Bestimmung des Zuckers in entfärbten und nicht entfärbten Lösungen und Nachprüfung der Formeln zur Berechnung von Fruktose und Glucose in den „Vereinbarungen", Heft 1, S. 13.* Vf. hat vergleichende Unterss. über den Ausfall der Zuckerbest. in Weinen angestellt, je nachdem man unbehandelten oder durch Bleiessig geklärten u. entbleiten, oder mit Tierkohle behandelten Wein benutzte. Bei Süſsweinen wichen die erhaltenen Werte für den Zuckergehalt bei den nicht entfärbten und den mit Tierkohle entfärbten Weinen mit Ausnahme des braunen Malaga nur wenig von den nach Entfärbung mit Bleiessig erhaltenen Werten ab, und zwar ergaben die direkten Bestst. etwas höhere, die Bestst. nach dem Entfärben mit Tierkohle etwas niedrigere Werte, als nach dem Entfärben mit Bleiessig. Bei braunem Malaga gab der mit Tierkohle entfärbte Wein erheblich geringere Werte, obwohl sich der auf dem Filter gebliebenen Tierkohle reduzierende Substanz durch sd. W. nicht entziehen lieſs. Ungeklärte Rotweine filtrieren bei der Zuckerbest. so langsam, daſs schon aus diesem Grunde eine Behandlung und Verdünnung nötig ist. Die Klärung mit Bleiessig ist ratsamer als die mit Tierkohle, da die völlige Entfernung des Zuckers aus der Tierkohle wegen der bei Beobachtung der Vorschriften in der amtlichen Anweisung erforderlichen Beschränkung des Auswaschens nicht immer gelingt. Die

mit geringem zuckerfreien Extrakt und bei an der Grenze des gesetzlich erforderlichen Extraktgehalts stehendem herben Rotwein. Herbe Weifsweine liefsen meist eine gute Übereinstimmung der direkten Fällung mit den nach dem Entfärben mit Bleiessig gefundenen Zahlen erkennen.

Vf. hat ferner die in den Vereinbarungen zur Berechnung von Fruktose und Glucose gegebenen Formeln an bekannten Mischungen nachgeprüft. Er fand, dafs die von FRESENIUS für die Polarisation bei 20° abgeänderten Formeln zur Berechnung der Fruktose und Glucose bei gleichem oder annähernd gleichem Gehalt an Fruktose und Glucose an sich mit genügender Genauigkeit verwertbar sind, während bei Lsgg. mit wesentlich voneinander verschiedenem Gehalt an Fruktose und Glucose nach diesen Formeln mit Hilfe der unter Benutzung der amtlichen Tabelle gewichtsanalytisch gefundenen Werte für den Gesamtzucker die Abweichungen von deren tatsächlich vorhandenen Mengen auf das verschiedene Reduktionsvermögen der beiden Zuckerarten zurückzuführen sind. Die Formeln geben aber ein in den meisten Fällen für die Feststellung des Verhältnisses zwischen den beiden Zuckerarten genügend klares Bild. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 65—72. 15/1. Hamburg. Staatl. hyg. Inst.) WOY.

Hermann Matthes und **Fritz Müller**, *Der Nachweis und die quantitative Bestimmung von Stärkesirup unter besonderer Berücksichtigung der steueramtlichen Methode.* Vff. fassen das Ergebnis ihrer Arbeit dahin zusammen: Die Best. der Polarisation in Fruchtsäften, Marmeladen etc. vor der Inversion ist wertlos, da in derartigen säurehaltigen Prodd. die Saccharose in mehr oder weniger invertierter Form vorhanden ist. Die bis jetzt angewendete steueramtliche Methode zum Nachweis des Stärkesirups ist daher unhaltbar; hingegen gibt die von JUCKENACK und PASTERNACK (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 10; C. **1904**. II. 734) ausgearbeitete Methode gute Resultate und führt rasch und sicher zum Ziele. Man hat nur die D. des alkoholfreien Saftes und die Polarisation nach der Inversion zu bestimmen. Eine quantitative Zuckerbest. ist nur in Ausnahmefällen nötig. Die Polarisationsergebnisse sind nicht in willkürlich festgesetzten Lsgg. anzugeben, sondern stets auf die spezifische Drehung der Trockensubstanz zu berechnen, d. h. ausgedrückt in Kreisgraden, bezogen auf 100 g Extrakt in 100 ccm im 100 mm-Rohr. Die dadurch erzielte Einheitlichkeit erleichtert die Übersicht und die Beurteilung des Analysenbildes wesentlich. Die Methode dieses Stärkesirupnachweises läfst sich aufserdem auch auf andere zuckerhaltige Fruchterzeugnisse übertragen. Bei Benutzung der Formel $y = \frac{100(M + J)}{(J + St)}$ und $x = 100 - y$ kann man allgemein den quantitativen Nachweis von Stärkesirupen in exakter Weise führen, wenn die spezifische Drehung der invertierten Saccharose J und des Stärkesirups St bekannt sind. Es bedeuten: y der %-Gehalt des Extrakts an Stärkesirup, x desgleichen an Invertzucker, M die gefundene spezifische Drehung des invertierten Extrakts. Vff. setzen als Mittelwerte für $-J$: $-20°$ und für $+St$: $+126°$ ein, wodurch die Formel $y = \frac{100(M + 20)}{146}$ wird. Will man von vornherein den Gehalt des Sirups an wasserhaltigem Stärkesirup berechnen, so lautet die Formel $y = \frac{122(M + 20)}{146}$ bei Annahme von 18% W. im Stärkesirup. Vff. geben eine Tabelle, die für die spezifischen Drehungen des Extrakts von -20 bis $+126°$ reicht und den Gehalt des Extrakts an Stärkesirup direkt abzulesen gestattet. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm.

A. Olig und **J. Tillmans**, *Zum Nachweis von fremden Farbstoffen in Fetten.* Nach der amtlichen Anweisung soll man die Ggw. fremder Farbstoffe durch Auflösen des geschmolzenen Fettes in etwa der doppelten Menge absol. A. erkennen. Bei künstlich gefärbten Fetten bleibt die erkaltete alkoh. Lsg. deutlich gelb oder rötlichgelb gefärbt. Diese Prüfung kann irreführen. Vff. haben beobachtet, daſs aus Speck selbst ausgelassenes Fett sich durch Anbraten der Schrieven gelb färbte, und diese Farbe in die alkoh. Lsg. überging. Durch das Ausschmelzen des Fettes über freiem Feuer entstehen also offenbar durch Zers. der Proteïnkörper Stoffe, die in A. mit gelber Farbe l. sind. Australischer Talg soll meist über freiem Feuer ausgeschmolzen sein. Auch beim Verf. von SPRINKMEYER und WAGNER (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **9**. 598; C. **1905**. II. 78) gehen diese gelben Farbstoffe in den Eg. über, so daſs auch hier eine weitergehende Unters. nötig ist. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 94. 15/1. Emmerich. Staatl. chem. Untersuchungsamt für die Auslandsfleischbeschau.) WOY.

Max Vogtherr, *Über den gegenwärtigen Stand der Butterprüfung.* Vf. gibt eine Übersicht über die neuesten Arbeiten auf dem Gebiete der Butterunters. und führt aus, wie sich eine Butteranalyse unter Berücksichtigung der neueren Methoden gestaltet. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 5—21. 4/1. Berlin.) WOY.

P. Soltsien, *Die Sesamölreaktionen.* Gegenüber SPRINKMEYER und WAGNER (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **10**. 347; C **1905**. II. 1291) betont Vf., daſs er und andere Forscher, wie z. B. KERP (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 473; C. **99**. II. 228) gezeigt, daſs auch reinstes Furfurol mit HCl Färbungen gibt. Das Ausbleiben der Furfurolrk. ist nicht beweisend für die Abwesenheit von Sesamöl, u. auch das schwächere Auftreten der Rk. deutet nicht immer eine geringere Menge an, was namentlich bei *Margarineunterss.* zu beachten ist. Bei alten Sesamölen tritt die Rk. manchmal gar nicht mehr ein, manchmal wird sie aber nur sehr wenig schwächer. Besonders nachteilig wirkt anscheinend auf die Rk. die Ggw. anderer Fette und auſserdem Wärme und besonders der Einfluſs des Lichtes. Zum Nachweis von Sesamöl empfiehlt es sich, dasselbe schnell ohne überflüssige Erwärmung und Belichtung abzuscheiden. Vf. löst das soeben geschmolzene, einigermaſsen durch Absetzen geklärte Margarinefett im gleichen oder mehrfach Volumen Bzn. u. filtriert, ohne daſs das Bzn. verdunstet, in einen Meſscylinder, aus dem dann das der Verdünnung entsprechende Quantum behufs Prüfung entnommen wird. *Käsefette* extrahiert Vf. mit Aceton, und zwar Weichkäse direkt, andere nach Mischen mit gewogenen Mengen indifferenten Materials. Hiermit läſst sich auch bequem die Best. von W. und Nichtfett vereinigen. *Farbstoffe* wirken, entgegen SPRINKMEYER und WAGNER, auf die Zinnchlorürrk. nicht störend, wofern die Lsg. in richtiger Stärke u. mit genügend wirksamem Chlorür verwandt wird. Die Zinnlsg. muſs sich möglichst schnell absetzen, was man bei festen Fetten dadurch erreicht, daſs man sie zuvor in ebensoviel Bzn. löst. Für die Praxis ist die Zinnchlorürrk. empfindlich genug. Mit Furfurolsalzsäure geben, auſser gewissen Farbstoffen, auch andere Öle, wie *Olivenöle*, ferner *Bariöl*, Rotfärbungen, u. wird man daher stets die Zinnchlorürreaktionen wenigstens zur Kontrolle heranziehen müssen. Man kann die Rkk. oft auch in einer einzigen Ölprobe ausführen, indem die Furfurolsalzsäure und auch die BISHOPsche Rk. durch Zinnchlorür aufgehoben und der auf Zinnchlorür reagierende Stoff anscheinend durch die vorherige Behandlung mit Furfurolsalzsäure nicht verändert wird. Störend auf die Zinnchlorürrk. ist nur *Kakaorot* (vgl. IV. Be-

säuren. Entgegen SPRINKMEYER u. WAGNER ist die Färbung mit Zinnchlorür bei Ausschluſs von direktem Sonnenlicht tagelang haltbar. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 7—9. Jan. und 28—30. Febr. Görlitz.) ROTH-Breslau.

Robert Cohn, *Beitrag zu der Hydrolyse von Seifen.* Vf. ist von SCHWARZ (Z. f. öffentl. Ch. **11**. 301; C. **1905**. II. 1133) völlig miſsverstanden worden. Daſs Seifen in wss. Lsg. hydrolytisch gespalten sind, hat Vf. niemals in Abrede gestellt, sondern nur behauptet, daſs die in wss. Lsg. eintretende Hydrolyse auf das als Indikator angewandte Phenolphtaleïn nur so schwach rötend einwirkt, daſs der Farbenumschlag von Dunkelrot in Rosa bei dem Neutralisationspunkte scharf zu erkennen ist, falls man in nicht zu verd. Lsg. arbeitet. Die Hydrolyse des Na-Palmitinats hat Vf. S. 21 eingehender behandelt. Es läſst sich in einer Seifenlsg. der Gehalt an Gesamtalkali durch direkte Titration mit S. unter Anwendung von Methylorange quantitativ feststellen. Ist überschüssiges freies Ätzalkali vorhanden, so kann man dessen Menge durch Titration mit S. unter Anwendung von Phenolphtaleïn ermitteln. Wendet man beide Indikatoren gleichzeitig an, so gelingt es, in ein und derselben Lsg. sowohl das freie Ätzalkali, wie das Gesamtalkali quantitativ zu bestimmen.

Von einer Hydrolyse der Seife nach der quantitativen Ausfällung als Bariumsalz kann keine Rede sein, und somit ist auch eine Vermehrung des ursprünglich vorhandenen freien Ätzalkalis durch hydrolytisch abgespaltenes Alkali unmöglich. Gegenteilige Ansichten von SCHMATOLLA (Chem.-Ztg. **28**. 212; C. **1904**. I. 1174) und BRAUN (Allgemeine Chem.-Ztg. **1905**. 706) sind irrig. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 21—27. 30/1. 1906. [27/11. 1905.] Berlin.) WOY.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen des Pikrotoxins.* (Vergl. S. 290 u. 403.) Ein Gemisch von Pikrotoxin und KJO_3 wird durch einen Tropfen HCl intensiv u. beständig gelb gefärbt unter Entw. eines starken Jodgeruchs. — Der Trockenrückstand einer Verreibung von Pikrotoxin mit $FeCl_3$-Lsg. wird durch einen Tropfen konz. H_2SO_4 in der Kälte allmählich entfärbt; beim Erwärmen färbt sich diese klare Fl. vom Rande her beständig schwarzbraun. Beide Rkk. können zur Unterscheidung des Pikrotoxins von Morphin dienen. — Ein Gemisch von Pikrotoxin und Cu_2Cl_2 geht auf Zusatz von einem Tropfen konz. H_2SO_4 zunächst in eine rötlichschwarze, später in eine hellblau gefärbte M. über. — Eine Mischung von Pikrotoxin und Ammoniumheptamolybdat wird durch konz. H_2SO_4 erst hellgrünlich, darauf hellblau gefärbt; Ammoniumpersulfat ruft einen Farbenumschlag in Gelb hervor. — Eine Verreibung von Pikrotoxin mit Ammoniumpersulfat und konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen vorübergehend gelb. — $SbCl_3$ reagiert mit dem Pikrotoxin nicht. — Die bekannte ziegelrote Färbung, welche ein Gemisch von Pikrotoxin, Salpeter und konz. H_2SO_4 auf Zusatz von Natronlauge annimmt, scheint durch Ggw. von Rohrzucker verhindert zu werden. — Pikrinsäure gibt keine besonders charakteristische Rk. — Bringt man Pikrotoxinkriställchen in die dunkel gelbbraune Verreibung von α-Nitroso-β-naphtol mit konz. H_2SO_4, so färben dieselben sich fast augenblicklich tief schwarzbraun, wobei sich gleichzeitig um die dunkle M. ein heller, fast farbloser Ring bildet. Auf Zusatz von konz. HNO_3 nimmt diese dunkle M. eine gleichmäſsige, gelbe Farbe an, die beim Erhitzen in Schwarzbraun übergeht. — Ein Gemisch von Pikrotoxin mit Kobaltnitrat wird durch einen Tropfen Natronlauge anfangs dunkelblau, späterhin silbergraublau gefärbt; auf weiteren Zusatz von je einem Tropfen Natronlauge geht diese Mischfarbe jedesmal vorübergehend in Hellblau über. — Ein Gemisch von Pikrotoxin mit $HgCl_2$ bleibt auf Zusatz von einem Tropfen konz. H_2SO_4 unverändert, ein solches mit Merkuro-

W. in der Wärme vorübergehend gelb. — Der gelbe Trockenrückstand einer Verreibung von Pikrotoxin mit Natriumvanadat u. W. wird durch konz. H_2SO_4 nacheinander gelb, braun und dunkelgrün gefärbt. — Ferner wird eine Rk. mit Eisenrhodanid eingehend beschrieben. (Chem.-Ztg. **30**. 109—11. 7/2.) DÜSTERBEHN.

Bernhard Kirsch, *Über die technisch-physikalische Prüfung der Schmiermaterialien.* Von einer maschinellen Ölprüfung sieht man meist ab, hauptsächlich weil es an geeigneten App. bisher fehlt. Wichtig für die Beurteilung eines Schmieröles ist a) der Arbeitsverbrauch im Öl, bezw. die innere Reibung. b) Verhalten in der Kälte (Stockpunkt), bezw. beim Erhitzen (Flamm- u. Zündpunkt). c) Angriff auf die geschmierten Flächen (Säuregehalt u. anderes). d) Viskosität. e) Haftung an den Schmierflächen u. f) Reinheit, bezw. Zus. der Öle. Gegen die Viskositätsbest. nach ENGLER wird mit Recht eingewendet, daſs das Flieſsen in so dickem Strahle — die kreisrunde Ausfluſsöffnung hat im ENGLERschen App. ca. 2,8 mm Weite — nicht mit dem in den Schmierschichten zu vergleichen sei, weil deren Dicke nach Hundertstelmillimetern zähle, so daſs Kapillarwirkgg. zur Geltung kämen. PETROFF führte deshalb zur Beurteilung der im Lager zur Geltung kommenden Viskosität das Durchflieſsen von Kapillarrohren ein, während KLAUDY in einem den wirklichen Zuständen geschmierter Maschinenlager noch mehr entsprechenden, aber für die Praxis wohl zu umständlichen Verf., das Öl zwischen zwei ebenen Flächen durchstreichen läſst, deren Abstand durch direkte Messung und Mechanismen festgestellt wird. In Dampfcylindern ist ebenso wie an offenen Gleitflächen das Abflieſsen nicht von der Kapillarviskosität, sondern von der ENGLERschen abhängig. Vf. schlägt daher vor, *Cylinderöle* auf ihre Viskosität nach ENGLER zu prüfen u. ferner Reinheit, Flammpunkt und Zündpunkt zu bestimmen. Bei *Maschinenöl* ist dagegen die wichtigste Prüfung der Schmierwert, ferner kommen in Frage die Kapillarviskosität wegen des Ölverbrauches, Reinheit, Flamm- u. Zündpunkt, Kältebeständigkeit, Wärmeentw. Bei *Spindelölen* ist ebenfalls am wichtigsten der Schmierwert, ferner die Wärmeentw., Flamm- u. Zündpunkt, Reinheit u. Kapillarviskosität. Zur Prüfung des Schmierwertes von Ölen sind neuerdings Maschinen von KAPFF (Zeitschr. d. Ver. D. Ingen. **1898**), von DETTMAR (Elektrotechn. Zeitschr. **1899**, Heft 22 und 23, **1902** Heft 34) und von GEBR. KÖRTING-Elektrizität-Berlin empfohlen worden, doch geben diese Maschinen kaum verläſsliche Zahlen. Vf. hat daher, vom KAPFFschen App. ausgehend, durch Umgestaltung desselben einen App. geschaffen, bezüglich dessen Einrichtung auf das Original verwiesen sei, und der zu amtlichen Prüfungen von Schmierölen auf Schmierfähigkeit dienen soll. Die Einheit, in der die Arbeitsverluste im Öl vom Vf. angegeben werden, beträgt 0,0001 PS. für die 1 qm groſse Oberfläche. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] **16**. 5—51. Vers.-Anst. für Bau- u. Maschinenmaterial.) ROTH-Breslau.

J. Bleiberg, *Zur Bestimmung des Ölgehaltes in Paraffinschuppen.* Die von NEUSTADTL (S. 609) mitgeteilte Acetonmethode ist diesem vom Vf. direkt angegeben worden. (Chem.-Ztg. **30**. 102. 3/2. [25/1.] Drohobycz.) WOY.

P. Uhlenhuth, *Der forensische Blutnachweis.* (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 511—13. 23/11. 1905. [18.—24/9.* 1904. Breslau.] Greifswald. — C. **1904**. I. 1160.) PROSKAUER.

O. Beumer, *Über den forensischen Blutnachweis.* Vf. bespricht die Verwendung der biologischen Methode (WASSERMANN-UHLENHUTH) am Knochengewebe. Je

mehr die Flamme oder das Kochen von Knochen die eiweifsartige Substanz ze getrieben hatte, um so weniger war die Best. der Herkunft der Knochen möglich während es gelang, an Knochen, die lange Zeit in der Erde, an der Luft gelegen hatten, durch die biologische Rk. Resultate zu erzielen.

Um mit dem biologischen Verf. sichere Erfolge zu haben, ist es nötig, opale sierende Sera nicht zu verwenden; das Serum soll von starker Wirksamkeit sein d. h. es soll in den gewöhnlichen Blutverdünnungen von 1 : 1000 sofort oder nac 2—3 Minuten eine deutliche Trübung hervorrufen bei Zusatz von 0,1 ccm Ar serum auf 2 ccm der Blutlsg. Diese Forderung wird erfüllt, wenn die Wertigkei des Serums 1 : 20000 beträgt, d. h. die charakteristische Trübung mufs auch be noch auftreten bei solch erheblicher Verdünnung. Zur Auflösung des blutverdäch tigen Materials soll man sich der physiologischen NaCl-Lsg. bedienen. Unter diesen Kautelen bleiben die heterologen Trübungen aus. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 513—15. 23/11. 1905. [18.—24/9.* 1904. Breslau.] Greifswald PROSKAUER

Hugo Marx, *Über die Bedeutung der Hämolysine und Hämagglutinine für die forensische Unterscheidung von Menschen- und Tierblut.* Diese in Gemeinschaft mit **Ehrenrooth** ausgeführten Unterss. haben Folgendes ergeben. Sehr alte Blutflecke werden für den Nachweis 48—72 Stdn. mit 0,6%ig. NaCl-Lsg. bei Zimmertemperatur ausgelaugt. Die Agglutinine und Lysine für Menschenblutkörperchen halten sich im eingetrockneten Tierblute jahrelang in deutlicher Wirksamkeit. Für ältere Blutflecke empfiehlt sich eine Verlängerung der Beobachtungszeit der Rk. von 15 auf 30 Min. Die hämolytischen Erscheinungen treten namentlich bei Lagg. älterer Blutflecken oft deutlicher hervor, als die Agglutination. Hier ist unter Hämolyse nicht nur der durch die heterologe Blutlsg. bewirkte Hämoglobinaustritt aus den Erythrocyten sondern auch die bis zur Unkenntlichkeit gehende Deformierung der roten Blutzellen zu verstehen. Das Verf., das auf den von LANDOIS studierten Eigenschaften der Sera beruht, die Blutkörperchen anderer Spezies zu verklumpen u. aufzulösen soll nur als Vor- oder Hilfsprobe für das Präzipitinverf. dienen. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 515—16. 23/11. 1905. [18.—24/9.* 1904. Breslau.] Berlin.) PROSKAUER

Technische Chemie.

Ed. Donath, *Die Reinigung der Abwässer der Mineralölraffinerien.* Die Abflüsse aus Mineralölraffinerien sind je nach der Art des Betriebes, sehr verschieden Es kommen folgende Abwässer in Betracht: 1. Abwässer, die entstehen, wenn man die verschiedenen Fraktionen der Dest. nach event. Luftkühlung durch W. kondensiert. — 2. Die Kondenswässer der Betriebsmaschinen. — 3. Waschwässer, die nach erfolgter chemischer Reinigung der verschiedenen Destillate, also des Kerosens und der Schmieröle mit konz. H_2SO_4, resultieren. — 4. Die Wässer, welche nach dem Laugen der mit H_2SO_4 behandelten und vorgewaschenen Öle mit NaOH entstehen und 5. W. von der Reinigung der verschiedenen Gefäfse. Dazu würden noch Abwässer kommen, die sich event. bei Unterstützung der Aufsenfeuerung durch Dampfeinleitung und Kondensation dieses Dampfes mit den betreffenden Destillaten bilden („Destillationskondenswässer"). Dann würden auch die in manchen galizischen Rohölen enthaltenen Grubenwässer in Betracht kommen, die in einzelnen konsistenten Ölen bis über 5% betragen; W. entzieht dem Rohöl viel mehr Stoffe als irgend einem der gewonnenen Destillate.

Die unter 1. u. 2. erwähnten Wässer bedürfen der Reinigung nicht. Dagegen sind die Waschwässer von der Schwefelsäurereinigung in erheblichem Mafse verunreinigt; sie enthalten aufser geringen Mengen von KW-stoffe des Erdöles Fett

säuren und Petrolsäuren (Naphtencarbonsäuren), Sulfosäuren, freie H_2SO_4 ur ferner die Sulfate der Pyridinbasen der Rohöle. Noch erheblicher sind die L wässer verunreinigt, da die Lauge mit den Fett- u. Petrolsäuren l. Salze bi letztere KW-stoffe emulgiert. Die bei eventueller Dest. des Kerosens, sow Schmieröle mit Dampf sich kondensierenden WW. enthalten jedenfalls eine g geringe Menge an l. Stoffen (KW-stoffen, flüchtigen Fett-, Petrolsäuren u. vie aromatischen Säurephenolen, eventuell auch Spuren org. Basen). Sie sind n Reinigung zu unterziehen. Die unter 5. jeweilig abfließenden WW. kommen verunreinigt zum Vorschein. Man hat zu verlangen, daß das in die Abwässer l gelangte Rohöl oder irgendwelche beim Betriebe sich ergebende Destillations entfernt und die Abwässer mit neutraler, bezw. nur schwach alkal. Rk. abg werden. Überneutralisierung mit Kalk ist zu vermeiden. Die unter 3. und wähnten Abflüsse sollten für sich gereinigt werden. Sie sollen in mit Ble geschlagenen Bottichen gesammelt u. zur Herbeiführung einer sauren Rk. behuf der Salze, bezw. Seifen mit einer genügenden Menge H_2SO_4 versetzt werden; da wird ihre Fähigkeit, KW-stoffe zu emulgieren, aufgehoben. Die Abscheidun Petrol-, Fettsäuren, Phenole u. KW-stoffe aus dieser Fl. wird durch Einleiten von D befördert; es bildet sich dann an der Oberfläche der Fl. eine ölige zusammenhän Schicht, von der das W. durch Ablassen sich gut trennen läßt. Durch dieses kann man mehr erreichen, als durch die von GINTL empfohlene Verdünnung. selbe Behandlung erfahren die DestillationskondenswW. So gereinigt werde beiden Arten von Fll. mit den Kühl- und Kondenswässern gemischt abgel Nach Passieren von Syphons zur Zurückhaltung von Schwimm- und Sinkstoffe folgt die Neutralisation in Kammern, die mit porösem Kalkstein gefüllt sind, durch Zusatz zur Neutralisation ausreichender Mengen von Kalkmilch. Der K stein läßt die Abwässer schwach sauer; er findet dort Anwendung, wo er bescha ist und die Verhältnisse der Vorflut die schwach saure Rk. vertragen. Vf. noch die Frage an, ob nicht die Wiedergewinnung des Na_2SO_4 aus den a Waschwässern der Mineralölfabriken lohnend sein würde. (Österr. Chem. Ztg 9. 5—8. 1/1. Brünn.) PROSKAUE

Albert Neuburger, *Die Verwertung des Luftstickstoffs.* Vf. bespricht die schichte, den heutigen Zustand u. die Aussichten der Bemühungen, den Lufts stoff industriell zu verwerten. Die vier Wege dazu, in progressiver Reihenf ihrer Wichtigkeit angeordnet, sind: 1. die Herst. von *Nitriden*; 2. von *Ammo* und *Ammoniumverbb.*; 3. von *Cyanverbb.* und ihren Derivaten; 4. von *Stickoxy* und den aus ihnen sich ableitenden Verbb., in erster Linie von *Salpetersäure salpetriger Säure.* Nach dieser Einteilung werden neuere, noch wenig beschrieb Verfl. erörtert. 1. Zwecks Herst. von Nitriden setzt MEHNER O-Verbb. von menten, wie B, Si, Mg, Ti, V etc., die bei hoher Temperatur N binden, mit K gemengt unter gleichzeitiger Hindurchbewegung von N oder Luft der Hitze elektrischen Ofens aus. KAISER leitet N über die Hydrüre dieser Metalle, wodu Nitride entstehen, die beim Überleiten von H in NH_3 u. wieder in Hydrüre üb gehen: $3MgH + 3N = Mg_3N_2 + NH_3$; $2Mg_3N_2 + 9H = 3MgH + 2NH_3$. Nitride geben durch Feuchtigkeit, CO_2, im Boden etc. leicht ihren N als NH_3

2. LAMBILLY leitet Luft und Wasserdampf abwechselnd über weißglühen Koks, entfernt aus dem Gasgemisch in einem Falle CO, im zweiten CO_2 und einigt die Gase in mit porösen Körpern gefüllten Röhren; er erhält so im 1. F *Ammoniumcarbonat*, $\left(N + H_3 + CO_2 + H_2O = CO<^{ONH_4}_{OH}\right)$, im 2. Falle *Am niumformiat* ($N + H_3 + CO + H_2O = HCO_2NH_4$). — MACKEY u. HUTCHES blasen einen erhitzten Luftstrom in einen Ofen, der mit Kohle und K_2CO_3 (o

einer Ba-, Sr- u. Ca-Verb.) beschickt ist; dabei entsteht *Cyankalium*, das durch einen Dampfstrahl in NH_3 und Alkalicarbonat zerlegt wird. — MEHNER erhitzt Carbonat und Kohle in einem elektr. Glühofen unter Hindurchleiten von Luft und zersetzt die Cyaniddämpfe ebenso. — NITHACK sättigt W., mit Luft unter hohem Druck und elektrolysiert diese Lsg. unter Zuleitung von N zu konzentrierterem NH_3. — WOLTERECK leitet ein mit Wasserdampf gesättigtes Gemenge eines H-enthaltenden Gases mit O und N, bezw. Luft, über ein dunkelrotglühendes, als O-Überträger wirkendes Metalloxyd. Dieses Verf. wird in England praktisch erprobt mit Ton (statt des Metalloxyds), dessen Verbrennungsprodd. bei der Umwandlung von N zu NH_3 eine tätige Rolle zu spielen scheinen. — SCHLUTIUS setzt ein Gemisch von 14 Vol.-% H, 43 Vol.-% N, 39 Vol.-% CO, 4 Vol.-% CO_2 gemischt mit Dampf oder eine Mischung von Wassergas und N bei Ggw. von feuchtem Platin der dunklen Entladung aus und erhält so über 80° Ammoniumformiat ($2N + 3H - CO + 2H_2O = 2HCO_2NH_3$), unter 80° Ammoniak.

3. Vf. beschreibt die Darst. von *Kalkstickstoff*, die Darst. von *Blausäure* aus Acetylen (1 Vol.) und N (2 Vol.) im elektr. Lichtbogen nach HOYERMANN, von Blausäure beim Durchschlagen von kleinen Flammenbändchen durch DOWSON und GRUSKIEWICZ, aus Leuchtgas (bezw. Kohlengas) und Luft im elektr. Lichtbogen nach O'NEILL, die Darst. von *Aceton* und anderen Prodd. aus Bariumcyanamid durch die Ampère-Electrochemical-Comp., die Darst. von Cyanverbb. aus Luft, Kohle und Alkali oder Erdalkali in der Weise, daſs man einen Wärmeträger durch den Reaktionsraum laufen läſst, der demselben die erforderliche Wärme bringt, und die Darst. von *Cyan* durch Elektrolyse einer feuerfl. Cyanidschmelze unter Regenerierung des Cyanids durch Zufuhr von N u. Wärme zur Kohlekathode, beides nach MEHNER.

4. Die Anbahnung der techn. Gewinnung von HNO_3 aus N (mittels Funkenentladung) rührt wohl von Madame LEFÈVRE (1859) her. Vf. bespricht dann die verschiedenen neueren Verff. (PRIM, gleichzeitige Funkenentladung und dunkle Entladung; SIEMENS & HALSKE, dunkle Entladung; MAC DOUGALL, Lichtbogenentladung; COHN und GEISENBERGER, Elektrolyse von in Elektrolyten gelöster Luft; sowie die in praktischen Versuchsbetrieben stehenden Verff. der Atmospheric Products Company, von KOWALSKI und MOSCICKI und von BIRKELAND und EYDE (vgl. S. 409). — Zur Darst. von *salpetriger Säure* leitet HELBIG einen Strom von 3000—4000 Volt Spannung durch fl. Luft; so entsteht das *Salpetrigsäureanhydrid* als schwach himmelblaues, bei —110° schm. Pulver. — PAULING erhitzt ein Gemisch von Luft und Wasserdampf oder von Luft und Wassergas so hoch, daſs Dissociation des Wasserdampfes und B. von NO auftritt. — Vf. beschreibt dann noch die Verff. von OSTWALD u. MARSTON zur Darst. von Stickoxyden aus NH_3-Luft, resp. aus Luft, H und oxydierbaren Substanzen und bespricht die wissenschaftlichen Leistungen auf diesem Gebiet, die noch keine Klärung des Prozesses der Oxydation von N zu HNO_3 zu bringen vermochten. (Z. f. angew. Ch. 18. 1761—66. 10/11. 1810—14. 17/11. 1843—52. 24/11. [21/8.] 1905. Berlin.) BLOCH.

Max Bodenstein, *Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft.* (Vortrag vor dem Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker.) Redner demonstriert, wie die Anwendung physikalisch-chemischer Gesetze auf technische Prozesse sich, entgegen NEUBURGERs Annahme (vgl. vorst. Referat), gerade bei diesem Problem einfach und fruchtbringend gestaltet und hier Schlüsse zieht, die durch die Praxis bestätigt werden. Die wissenschaftliche Klärung der Umwandlung von Stickstoff in *Stickoxyd* ist durch MUTHMANN und HOFER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 438; C. **1903**. I. 556) durch NERNST (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1904**. 261; C. **1904**. II. 1368) und BRODE (Über die Oxydation des N in der Hochspannungs-

flamme, Halle 1905) tatsächlich erfolgt; sie zeigt in Übereinstimmung der Praxis, dafs das Gleichgewicht: $\frac{C^2_{NO}}{C_{O_2} \cdot C_{N_2}} = K$ $\left(\text{oder } \frac{M^2_{NO}}{M_{O_2} \cdot M_{N_2}} = K\right)$ unabhängig ist von Volumen und Druck, dafs nach $C^2_{NO} = K \cdot C_{O_2} \cdot C_{N_2}$ die Menge des NO am gröfsten ist, wenn $C_{O_2} = C_{N_2}$ ist, dafs daher eine künstliche Anreicherung der Luft mit O wünschenswert, wenn auch nicht gerade von erheblichem praktischem Nutzen ist, dafs der Prozefs ein rein thermischer ist, dafs, je höher die Temperatur, um so höher die im Gleichgewicht befindliche Menge NO ist. Die Zahlenwerte für die Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Temperaturen hat NERNST festgestellt; sie stimmen mit den nach:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{q}{R \cdot T^2} \quad \text{und} \quad \log \frac{K_1}{K_2} = \frac{2 \cdot q (T_1 - T_2)}{4{,}584\, T_1 \cdot T_2}$$

berechneten überein.

Temperatur	% NO gefunden	% NO berechnet
1538°	0,37	0,35
1760°	0,64	0,67
1922°	0,97	0,98
2927°	5	4,4.

Zu einer guten Ausbeute an NO, resp. zur Vermeidung von dessen raschem Zerfall bei der abfallenden Temperatur mufs die Abkühlungszeit möglichst abgekürzt, die Abkühlungsfläche relativ grofs werden; das gelingt bei den technisch in Betracht kommenden Verff. dadurch, dafs die Flammenbogen aus den Gasen genommen werden. Ist der Prozefs ein rein thermischer, so läfst sich berechnen, dafs man bei einem Bogen, der 4200° heifs ist, bei Annahme von 10% NO im Gleichgewicht pro Kilowattstunde 134 g HNO_3, bei einem Bogen von 3200° 93,5 g HNO_3 pro Kilowattstunde erhalten kann; die besten Ausbeuten der Atmospheric Products Comp. (88 g) und von BIRKELAND und EYDE (102 g) sollen teilweise noch über diese theoretischen hinausgegangen sein, was nicht unmöglich ist. Trotzdem sind Verbesserungen im Verf. noch erwünscht. (Z. f. angew. Ch. **19**. 14—21. 5/1. 1906. [3/12.* 1905.] Leipzig.) BLOCH.

L. Grimbert, *Gegenwart von Chlorat in Natriumnitrat.* Vf. fand in 3 verschiedenen, chloridfreien Proben von Natriumnitrat Chlorat, während die untersuchten Proben von Kaliumnitrat chloratfrei waren. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 98—100. 1/2.) DÜSTERBEHN.

Rudolph Seldis, *Der Härteprozefs in der Kalksandsteinfabrikation.* Vf. gibt in kurzen Umrissen die jetzt bei der Kalksandsteinfabrikation üblichen Verff. und erklärt dann den Härteprozefs folgendermafsen: Durch den in dem Härtekessel herrschenden Druck, bezw. die Temperatur wird ein Teil der SiO_2, und zwar derjenige, welcher sich von Natur aus leicht aufschliefsen läfst, in den gelatinösen, bezw. kolloidalen Zustand übergeführt. Auf diese SiO_2 wirkt nun unter gleichzeitiger Bindung von W. das im Formling vorhandene Kalkhydrat ein, und es entsteht ein Calciumhydrosilikat, $CaH_2SiO_4 + 2H_2O$, welches die Härte des Steines verursacht. Hiernach ist der Kalkzusatz abhängig von der Menge der in dem Sande enthaltenen l. SiO_2, und es ergibt sich ferner, wie durch Verss. bestätigt wurde, dafs der beste Stein ein solcher ist, in dem die Mengen des Kalkhydrats und der aufschliefsbaren SiO_2 in molekularem Verhältnis stehen. Reiner Quarzsand ist unbrauchbar, am besten geeignet Feldspatsand, der durchschnittlich 5—7%

Transportieren der Gasproben und zwar speziell der in den Kohlengruben vorkommenden Gase. Vf. beschreibt eine hauptsächlich für Bergwerkszwecke bestimmte, bequeme, dicht schliefsende Flasche „Aureol" zur Probenahme von Gasen (besonders von Bergwerksluft), mit welcher sich bequem CO_2, O u. CH_4 bestimmen lassen. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 62—63. 3/2. Mährisch-Ostrau.) BLOCH.

E. K., *Das Citronsche Gärsaccharoskop.* Der zur Best. des Zuckers im Harn bestimmte App. ist ein Aräometer, das die Änderung der Harndichte nach vollständiger Vergärung des Zuckers auf einer Skala anzeigt u. mit dem ROBERTschen Faktor auf % Zucker umrechnet. Zur Ausführung der Analyse sind $^1/_4$ l Harn nötig, das Ergebnis wird in etwa 2 Stunden erhalten. Vf. hat bei Vergleichsunters. mit dem Polarimeter zufriedenstellende Zahlen erhalten. Der App. ist zu beziehen durch RICHARD KALLMEYER & Co., Berlin. (Apoth.-Ztg. **21**. 81—82. 31/1.) WOY.

Robert Rosenthal, *Über die Methodik der cytologischen Untersuchung.* Die zu untersuchende Cerebrospinalfl. wird nicht centrifugiert, sondern eine bestimmte Menge derselben nach Verdünnung mit Methylviolett in 4%ig. Essiglsg. gefärbt; die sichtbar gewordenen Zellen werden mkr. gezählt. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 2. Hälfte. 292—93. 23/11. 1905. [18.—24/9.* 1904. Breslau.] Wien.) PROSKAUER.

Alfred C. Chapman und **H. D. Law**, *Die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs. II. Die Bestimmung von Spuren Arsen nach der Marsh-Berzeliusschen Methode und die „Unempfindlichkeit" des Zinks.* (cf. The Analyst **30**. 306; C. **1905**. II. 1573.) Die MARSHsche Probe zeigt ca. $^1/_{500}$ mg As an, vorausgesetzt, dafs das Zn mit der arsenigen S. reagiert. Zusatz von Platinchloridlsg. ist unzulässig, ebenso Palladiumchlorid, Ni- und Co-Salze schwächen die Rk., Sn-, Pb- und Cd-Salze nicht. Die Stellung der Elemente in der Spannungsreihe entscheidet also nicht allein über das Zurückhalten von As. Entscheidend ist der Betrag der Überspannung, der für die einzelnen Metalle nötig ist, um H_2 zu entwickeln. Die reduzierende Kraft ist der Überspannung proportional. Aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Reduktionsvorgang folgt, dafs die aktive M. des AsH_3 der Menge der unreduzierten arsenigen S. und dem Potential des H_2 proportional ist. Ist letzterer Wert hoch (wie beim reinen Zn), so bleibt sehr wenig As unreduziert ($< ^1/_{500}$ mg), ist der Wert, wie am platinierten Pb, niedrig, so bleibt mehr als 1 mg As_2O_3 unreduziert. Fe gehört, entgegen TAFELs Angaben, zu den schwach reduzierenden Metallen. Doch fällt das Potential das Zn bei Zusatz eines Fe-Salzes nicht sofort, wenn man die Lsg. nicht stark schüttelt.

Die Vff. studieren die Wrkg. der zugesetzten Metalle, indem sie nicht Lsgg., sondern Legierungen des betreffenden Metalls mit Zn benutzen. Auch bei dieser Anordnung hält Fe viel As zurück. Unempfindliches Zn kann durch Zugabe eines nicht schädlichen Salzes (wie Cd-, Pb-, Sn-Salz) wieder empfindlich gemacht werden. Das unempfindliche Zn enthält oftmals Fe. Mg für sich läfst nicht alles As finden, und wird durch Zusatz von Ni oder Fe noch schlechter, durch Zusatz von Sn-, Cd- oder Pb-Salz so aktiv, dafs kein As in Lsg. bleibt. Mit Arsensäure findet man dieselben Resultate wie mit arseniger S.

Die Vff. reduzieren Arsensäure u. arsenige S. elektrolytisch mit verschiedenen Kathoden. Mit Cu, Ag, Ni, Pt u. Fe finden sie keine quantitative Reduktion. As selbst scheint eine hohe Überspannung zu besitzen. Mit Arsensäure erhält man nie quantitative Ausbeuten, wohl weil stets etwas AsO_4''' zur Anode wandert und der kathodischen Reduktion entgeht. Schliefslich werden die EMK. von Elementen des Typus Hg | Hg_2SO_4 n. H_2SO_4 | Zn mit und ohne Salzzusatz gemessen. Zusatz

den verschiedenen Abläufen der Raffinerie und der Raffineriemelasse mit, wie es sich aus der direkten Polarisation, der Polarisation nach HERLES, der Polarisation nach CLERGET und dem Rohrzuckergehalt berechnete. Vf. weist in seinen Erörterungen besonders darauf hin, daſs der Ermittlung des Nichtzuckers, als aus der Differenz auf 100 bestimmt, groſse Unsicherheit anhaftet, und daſs in ihr alle prinzipiellen Fehler der Zuckerbest. zum Ausdruck kommen. Auch die quantitative Beschaffenheit des Nichtzuckers ist von erheblichem Einfluſs; vielleicht ist hierin zum Teil die Erklärung für die verschieden groſsen Trockensubstanzverluste der Raffinerien zu suchen. Vf. erörtert schlieſslich die Ausführung der *Trockensubstanz-* und *Asche*bestst. in *Zuckerfabriksprodd.*, wie sie sich nach seinen Beobachtungen als zweckmäſsig gezeigt hat. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. u. Landw. **34**. 705 bis 712. Prerau.) MACH.

Ch. Coffignier, *Über die Theorie der Firnisse.* Vf. wendet sich gegen die von TIXIER (Mon. scient. [4] **18**. 413; **19**. II. 576; C. **1904**. II. 573; **1905**. II. 721) aufgestellte Theorie und auch gegen einzeine von diesem gemachte tatsächliche Angaben. So widersprechen die angeführten FF. den Daten anderer Forscher und den eigenen Erfahrungen des Vfs., da er z. B. nie Harze von Zanzibar oder Madagaskar, F. 178 und 144°, beobachtet hat. Entgegen TIXIER konnte Vf. in dem Trockenrückstand von Lacken, die in demselben enthaltenen Öle durch Behandlung mit Amylalkohol nachweisen und quantitativ wieder abscheiden. Auch die von TIXIER aufgestellte Regel, daſs die Kopale um so weniger Leinöl aufnehmen, je kondensierter dasselbe ist, widerspricht der Praxis des Vfs. Ferner spielt nach Vf., entgegen TIXIER, die Anwendung exotischer Terpentine bei der Darst. der englischen Lacke offenbar eine Rolle. Auch lassen sich nach Vf. mit *Holzöl* unter geeigneten Bedingungen gute Prodd. erzielen. Hinsichtlich anderer experimenteller Tatsachen bestehen noch Widersprüche zwischen den Angaben einzelner Forscher, die erst zu klären wären, bevor man eine allgemeinere Theorie über Firnisse u. Lacke aufzustellen vermag. (Mon. scient. [4] **20**. I. 106—7. Febr.) ROTH-Breslau.

H. v. Jüptner, *Zur Theorie des Wassergases.* Wassergas entsteht durch die Rkk. $C + H_2O = CO + H_2$ und $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$. Bei hoher Temperatur überwiegt Rk. 1, bei niederer Rk. 2. Die kalorische Ausnutzung des Brennstoffes C ist annähernd die gleiche, da gleiche Volumina CO und H_2 ungefähr denselben Brennwert besitzen. Die Ggw. des nicht brennbaren CO_2, welches mit erwärmt werden muſs, vermindert jedoch den Heizeffekt des nach Gleichung 2 entstehenden Gasgemisches Die entstehenden Gase stehen untereinander im Gleichgewicht gemäſs der Gleichung: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$. Das Massenwirkungsgesetz liefert hierfür: $\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = k \frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}}$. In Verbindung mit der ebenfalls stets erfüllten Gleichung: $CO_2 + C = 2CO$ folgt, daſs das Verhältnis $\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}$ wächst, wenn der Druck abnimmt. Der Gehalt des Wassergases an brennbaren Gasen wird also mit sinkendem Druck steigen. Daher ist es nicht vorteilhaft, die Dampfspannung bei der Erzeugung des Wassergases zu groſs zu machen. Unterhalb 4 Atmosphären ist es nicht notwendig, die Temperatur von 1000° zu überschreiten. Ähnliche Betrachtungen gelten auch für die Erzeugung des Generatorgases, d. h. in Fällen, in denen das Wassergasgleichgewicht noch nicht erreicht ist. Die wirkliche Gaszusammensetzung wird sich der idealen um so mehr nähern, je höher die

Kohleschicht, u. je langsamer die Dampfgeschwindigkeit ist, ferner je feinstückiger und poröser die Kohle ist, und je höher die Temperatur liegt. Es ist zweckmäßig den Dampf bei den wenigst erhitzten Kohlenpartien einströmen zu lassen, so daß der CO-Gehalt des Gases im Weiterstreichen zunimmt. Hierbei ist der schädliche Zerfall des CO in CO_2 u. C ausgeschlossen. (Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1904**. II. 1. Hälfte. 121—24. [19/9.* 1904.] Breslau. Wien.) SACKUR

H. Becker, *Über die Giftigkeit der Chromverbindungen und die sich daraus für die Lederindustrie ergebenden Folgerungen.* Wenn auch bei dem sogen. Zweibadverf. in der *Chromlederindustrie* die giftigen Chromate verwandt werden, so liegt darin doch kaum eine größere Gefahr, da weder von einem Verstäuben, noch von einem Verspritzen derselben die Rede sein kann. Im Leder findet sich das Chrom nur noch als Oxyd oder Oxydhydrat und scheidet damit aus der Zahl der giftigen Chromverbb. aus; das Chromoxyd ist als feiner Nd. zwischen den Lederfasern verteilt und vermag keine Wunden mehr hervorzurufen. Durch Unterweisung der Arbeiter, Reinlichkeit und nötigenfalls auch Anwendung von Respiratoren mit Watte, die mit Wismutlsg., unterschwefligsaurem Zink oder Kalk getränkt ist. Schutzmaßregeln, die sich bei der Fabrikation von Chromaten bewährt haben, wird man den Forderungen der Hygiene völlig entsprechen. (Collegium **1906**. 35—44. 27/1. und 37—44. 3/2. Frankfurt a/M.) ROTH-Breslau

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 167137 vom 16/1. 1904. [9/1. 1906].

Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Aldehyden und Alkoholen neben Säuren.* Bei dem Verf. werden als Ausgangsmaterialien zur Darst. von *Aldehyden*, *Alkoholen* und *Säuren* die beim Durchleiten von Luft, Sauerstoff und ozonisierter Luft in der Wärme auf fetten *Ölen* oder *Fetten* entweichenden flüchtigen Destillate, bezw. Kondensate benutzt. Über die Beschaffenheit der als Nebenprodd. kaum beachteten, flüchtigen Blaseprodd. der Öle, welche ihres lästigen Geruchs wegen zumeist ohne vorherige Kondensation direkt in die Feuerung geleitet und verbrannt werden, ist bisher nur festgestellt worden, daß diese flüchtigen Prodd. Fettsäuren enthalten. Die dem vorliegenden Verf. zugrunde liegenden Unterss. haben nun ergeben: 1. daß die bei dem Blaseprozeß entstehenden flüchtigen Prodd. außer aus SS. zum großen Teile aus Alkoholen und Aldehyden bestehen, die — wie die SS. — der Fettreihe angehören, und zwar sind es besonders die bisher ziemlich schwierig u. kostspielig zu beschaffenden Derivate von mittlerem Kohlenstoffgehalt, etwa von C_6 ab aufwärts. Der Rest besteht aus geringen Mengen Estern, Kondensationsprodd. der Aldehyde u. Metallsalzen der SS. (letztere gebildet aus dem Metall der Destillationsgefäße u. den SS. des Destillats); 2. daß auffallender Weise die Kpp. des größten Teils der auf diese Weise gewonnenen Prodd. wesentlich über der Temperatur liegen, bei der die Öle und Fette mit Luft behandelt worden sind.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verarbeitung von 10 kg Blasedestillat aus *Ricinusöl* (hergestellt durch Einleiten von Luft bei 160°, wobei Selbsterwärmung bis 220° eintritt) auf etwa 1 kg Fettsäuregemisch, das durch fraktionierte Dest. in 0,2 kg *n-Capronsäure*, Kp. 200—205° u. 0,8 kg *n-Heptylsäure*, Kp. 200—225°, zerlegt

rd, sowie 3 kg *Önanthol*, Kp. 150—160°, und 2,5 kg Alkoholgemisch, das aus ichen Mengen sek. *Heptylalkohol*, Kp. 165—169°, und sek. *Oktylalkohol*, Kp. 179 180°, besteht. Ferner ist beschrieben die Verarbeitung des Blasedest. von *Rüböl* f Fettsäuren, Kp. 195—250°, Alkohole vom Kp. 150° und höher, und Aldehyde m Kp. 150° und höher; schließlich gibt das Kondensat aus *Leinöl* SS. vom Kp. 0° und höher, Alkohole und Ester, sowie Aldehyde vom Kp. 150° und höher.

Gemäfs den Beispielen erfolgt die Abtrennung der Aldehyde durch Schütteln r Kondensate mit Bisulfitlsg., Zusatz von Benzin zur schleimigen M. und Einten von schwefliger S. bis zur Schichtenbildung.

Kl. 12e. Nr. 167138 vom 6/12. 1904. [26/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darllung von Acidylderivaten des Cyanamids und des Harnstoffs.* Es wurde die Beachtung gemacht, dafs *Cyanessigsäure* oder Halogenessigsäuren sehr leicht mit *anamid* oder dessen Monoalkylderivaten reagieren. Die Rk. beginnt bereits bei wöhnlicher Temperatur, wenn man die Komponenten mit oder ohne Zusatz eines sungsmittels zusammenbringt. Unter Wasserabspaltung tritt dabei B. der entrechenden Acidylcyanamidderivate ein. So entsteht z. B. aus Cyanessigsäure und anamid das *Cyanacetylcyanamid*, $(CN)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CN$, F. 93°. In manchen llen, z. B. bei Anwendung von Methylcyanamid, bildet sich direkt das entrechende Harnstoffderivat:

$$(NC)\cdot CH_2\cdot CO(OH) + (NC)\cdot NH\cdot CH_3 = (NC)\cdot CH_2\cdot CO\cdot N:C(OH)\cdot NH\cdot CH_3 = (NC)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3.$$

So gibt *Methylcyanamid* mit *Cyanessigsäure* in äth. Lsg. *Cyanacetylmethylharnoff*, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 206°, der beim Behandeln mit Alkalien in *Methyl-2,6-dioxy-4-iminopyrimidin* übergeht. Aus Methylcyanamid und *Chloressigure* entsteht *Chloracetylmethylharnstoff*, $Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$.

Kl. 12p. Nr. 167139 vom 22/11. 1904. [12/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darllung von Aminooxyderivaten des Phenylnaphtimidazols.* Läfst man Nitroderivate s Benzaldehyds auf o-Naphtylendiaminsulfosäuren einwirken, behandelt die entandenen Nitrobenzylidenverbb. zunächst mit SS. und dann mit Reduktionsmitteln, zw. vereinigt diese beiden Operationen in einer einzigen, so entstehen *Aminophenylphtimidazolsulfosäuren* der Formel: $(SO_3H)_2C_{10}H_4<\overset{N}{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. Es hat sich n gezeigt, dafs diese Sulfosäuren beim Verschmelzen mit Ätzalkalien ihre Sulfouppen, bezw. eine derselben gegen die Hydroxylgruppe austauschen und in Oxyninoderivate übergehen. Die als Ausgangsmaterial dienenden o-Naphtylendiaminlfosäuren lassen sich erhalten durch Einw. von Diazoverbb. auf solche Naphtylnsulfosäuren, bei welchen die Azogruppe in o-Stellung zur Amingruppe eintritt, darauffolgende Reduktion des Azofarbstoffes. Die Imidazolverb. aus *1,2-Naphtylenamin-5,7-disulfosäure* und *m-Nitrobenzaldehyd* ist ein sandiges graugelbes Pulver, s bei der Reduktion *3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphtimidazol-7-sulfosäure* liefert, n gelbliches Pulver, zll. in W. und in Alkalien, aus saurer Lsg. aussalzbar; beim erschmelzen mit Alkali entsteht *3-Aminophenyl-5-oxy-1,2-naphtimidazol-7-sulfosäure*, W. wl., die Lsg. in Alkalien gibt beim Ansäuern mit Essigsäure die freie S. ie Patentschrift enthält noch Beispiele für die Darst. von *4-Aminophenyl-5-oxy-2-naphtimidazol-7-sulfosäure*, sowie von *3-Aminophenyl-5-oxy-2,3-naphtimidazolsulfosäure* und von *3-Amino-4-dimethylamino-6-sulfophenyl-5-oxy-1,2-naphtimidazolsulfosäure.*

Kl. 12p. Nr. 167140 vom 7/3. 1905. [12/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 164424 vom 25/5. 1904; vgl. C. **1905**. II. 1474.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbarium und Natriumsalicylat.* Herst. des l. Doppelsalzes von Theobrominbarium mit Natriumsalicylat kann auch so verfahren, daſs man die B. des Theobrominbariums und eines Teiles der zur Entstehung der l. Verb. erforderlichen Natriumsalicylats in der Weise in einer Operation vereinigt, daſs man *Theobrominnatrium* in wss. Lsg. mit der äquivalenten Menge *salicylsaurem Barium* zusammenbringt. Es bildet sich dabei Theobrominbarium und 2 Moleküle salicylsaures Natrium. Da nun, wie in dem Hauptpat. gezeigt ist, zur Gewinnung des l. Doppelsalzes auf 1 Molekül Theobromin 2 Mol. Natriumsalicylat erforderlich sind (also auf 1 Mol. Theobrominbarium, $(C_7H_7N_4O_2)_2Ba$, 4 Mol. Natriumsalicylat), so muſs man zu dem oben angegebenen Ansatz aus Theobrominnatrium (2 Mol.) und Bariumsalicylat (1 Mol.) noch 2 Mol. salicylsaures Natrium hinzufügen, um die wss. Lsg. des gewünschten Doppelsalzes zu erhalten, die durch Eindampfen im Vakuum leicht in trockene Pulverform übergeführt werden kann.

Kl. 22e. Nr. 167012 vom 22/1. 1905. [10/1. 1906].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung blauer bis blaugrüner Schwefelfarbstoffe.* Das Wesentliche des vor den bisherigen bekannten Verf. zur Darst. blauer substantiver Schwefelfarbstoffe durch Verschmelzen von Diphenylaminderivaten, Indophenolen oder Thiazinen mit Schwefel oder Alkalipolysulfiden) grundsätzlich verschiedenen neuen Verf. zur Darst. neuer Schwefelfarbstoffe besteht darin, daſs zum Aufbau derselben zwei verschiedene Molekülgruppen, die **beide** bereits den zur B. des Farbstoffmoleküls erforderlichen Schwefel enthalten, miteinander kondensiert und die so erhaltenen Zwischenprodd. durch Behandlung mit Alkalien oder Schwefelalkalien in die Farbstoffe, bezw. deren Leukoverbb. übergeführt werden. Diese beiden Komponenten sind einerseits *schwefelte Chinone, bezw. Hydrochinone*, andererseits die bekannten mono- oder asymmetrisch *dialkylierten p-Diaminthiosulfosäuren*, bezw. die entsprechenden Merkaptane und Disulfide. Unter geschwefelten Chinonen werden hier alle diejenigen Verbb. verstanden, welche aus Benzochinon oder Halogenderivaten desselben (Chloranil, Dichlorchinonen etc.) durch Einw. von Thiosulfaten, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkalien oder anderen zur Einführung von Schwefel in Chinone geeigneten Mitteln entstehen. Es ist nicht notwendig, diese meist amorphen Thioderivate der Chinone gesondert darzustellen und abzuscheiden, sondern man kann die Herst. derselben mit der Farbstoffbildung in einer Operation vornehmen. Danach wird das neue Verf. derart ausgeführt, daſs man 1. *Benzochinon* oder Halogenderivate desselben, 2. Thiosulfate, Schwefelalkali, Schwefelwasserstoff, Rhodanalkali oder andere zur Einführung von Schwefel in Chinone geeignete Mittel, 3. mono- oder asymmetrisch dialkylierte p-Diaminthiosulfosäuren bezw. die entsprechenden Merkaptane oder Disulfide in verschiedenartiger Reihenfolge aufeinander einwirken läſst. Man erhält bei dieser Rk. zunächst, je nachdem sie in neutraler, saurer oder alkal. Lsg. vorgenommen worden ist, und je nach den angewendeten Schwefelungsmitteln, eine farblose bis braun gefärbte Lsg. bezw. Suspension. Die Farbstoffbildung vollzieht sich sodann bei deren Behandlung mit Alkalien oder Schwefelalkali. In ersterem Fall erhält man direkt den Farbstoff, in letzterem Fall in der Regel zugleich dessen Leukoverb., welche durch Luft oder dergl. zum Farbstoff oxydiert wird. Da die unter 3. genannten Verbb. aus den entsprechenden Paradiaminen durch Thiosulfat bei Ggw. eines Oxydationsmittels entstehen, so erhält man die blauen Farbstoffe auch durch Kondensation der

er 1. bezeichneten Verbb. mit den genannten Paradiaminen und Thiosulfat, ntuell unter Mitverwendung eines Oxydationsmittels, sofern man so viel Thio- at verwendet, dafs dessen Menge zur Darst. sowohl des geschwefelten Chinon- ivats, als auch der Thiosulfosäure des p-Diamins ausreicht. — Die so erhaltenen bstoffe färben ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkal. Bade in blauen bis ugrünen Nuancen an. Die Färbungen besitzen hervorragende Waschechtheit l Säurekochechtheit, sind sehr lichtecht und zeigen eine für Farbstoffe dieser sse bemerkenswerte Chlorechtheit. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der bstoffe aus *Chloranil oder 2,6-Dichlorchinon oder Benzochinon und Dimethyl-henylendiaminthiosulfosäure* mit und ohne intermediäre Abscheidung des *ge-wefelten Chinons.*

Kl. 22e. Nr. 167159 vom 14/3. 1903. [6/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur rstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe.* Die photo-aphische Platte für gelbes und rotes Licht sensibilisierende, im nzolkern methylierte Farbstoffe der Cyanreihe werden nun erhalten, wenn n entweder die *Halogenalkylate des m- oder p-Toluchinolins* mit denen des *Chin-lins*, bezw. des *m- oder p-Toluchinaldins*, oder die *Halogenalkylate des Chinolins* t denen des *m- oder p-Toluchinaldins* in alkoh. Lsg. mit Ätzalkali erhitzt. So rden z. B. folgende neue Cyaninfarbstoffe unter Verwendung der von m- und Toluchinolin und m- und p-Toluchinaldin sich ableitenden Ammoniumbasen her-stellt: *Chinaldin-m-toluchinolinalkylcyanin, Chinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin, Toluchinaldinchinolinalkylcyanin, m-Toluchinaldin-m-toluchinolinalkylcyanin, m-luchinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin, p-Toluchinaldinchinolinalkylcyanin, p-Tolu-inaldin-m-toluchinolinalkylcyanin, p-Toluchinaldin-p-toluchinolinalkylcyanin.* Die uen Cyanine, besonders diejenigen, die Derivate des p-Toluchinaldins sind, und ter diesen speziell das *p-Toluchinaldinchinolinmetylcyanin* u. das *p-Toluchinaldin-toluchinolinäthylcyanin*, zeigen das gewünschte Sensibilisierungsvermögen für Rot id verleihen der photographischen Platte eine $2^1/_2$-, bezw. $1^1/_2$-mal so grofse Emp-idlichkeit für Rot als das alte Chinaldinchinolincyanin. Das Jodid des letzteren rd aus *Toluchinaldinjodäthylat* und *p-Toluchinolinjodäthylat*, aus W. und A. um-istallisiert, als dunkelgrüne, glänzende Prismen (ll. in h. A., schwerer l. in h. W., rl. in k. W. mit rotvioletter Farbe) erhalten, das Jodid des ersteren aus p-Tolu-inaldinjodmethylat und *Chinolinjodmethylat*, aus A. in feinen, blaugrünen Nadeln; is Methylalkohol erhält man zunächst die gleichen Kristalle, die sich bei einigem ehen in der Mutterlauge in derbe, messingglänzende Prismen verwandeln. Der ne Farbstoff ist zwl. in absol. A. und W., ll. in verd. A. mit rotvioletter Farbe, id hat eine etwas gelbere Nuance als der vorige.

Kl. 22f. Nr. 167172 vom 19/2. 1904. [12/1. 1906].

Henry William de Stucklé, Dieuze, *Verfahren zur Darstellung von Schwefel-nk.* Die Darst. geschieht durch Zers. von *Bariumzinkat* mit *Schwefelbarium* in gw. von metallischem *Zink;* um hierbei ein *Schwefelzink* von fettartiger Be-haffenheit u. grofser Zerreiblichkeit zu gewinnen, arbeitet man in der Weise, dafs an nach der B. einer bestimmten Menge von Bariumzinkat in die Lsg. eine der-rtige Menge einer wss. Lsg. von Schwefelbarium einführt, dafs das gebildete Ba-iumzinkat nicht vollständig umgesetzt wird, zum Zwecke, die Lsg. des metallischen ink während der Fällung von Schwefelzink aufrecht zu erhalten; durch den hierbei ntwickelten Wasserstoff erhält das Schwefelzink fettartige Beschaffenheit u. leichte erreiblichkeit. Dabei kann die Entw. von Wasserstoff dadurch begünstigt werden, afs man in einen App. aus gegen die Reaktionsprodd. indifferentem Material eine

Zustande einführt und, wenn das Metall mit einer Sulfidschicht bedeckt ist, durch eine neue Menge frischen Metalles ersetzt.

Kl. 22i. Nr. 166904 vom 30/8. 1904. [12/1. 1906].

W. Ssadikow, Petersburg, *Verfahren zur Reinigung von Leim.* Das Verf. bezweckt, die verschiedenen zahlreichen Verunreinigungen des Leims aus demselben zu entfernen u. beruht auf folgenden bisher unbekannten Eigenschaften des Leimstoffs. Der Leim ist in gesättigten Neutralsalzlsgg. von solchen Neutralsalzen, welche nicht zu den Fällungsmitteln des Leims gerechnet werden, in der Kälte l., wie z. B. in NaCl, $MgCl_2$, NH_4Cl, KNO_3, $NaNO_3$, Rhodansalzen etc. Der Leim ist ferner unter geeigneten Konzentrationsbedingungen ebenfalls in solchen Neutralsalzlsgg., welche als Fällungsmittel betrachtet worden sind, in der Wärme l., wie z. B. in 25 % ig. $MgSO_4$, Na_2SO_4, KCl etc. Aus seinen Neutralsalzlsgg. wird der Leim durch Ansäuern in der Kälte ausgefällt. Der Leim ist in 70 % ig., saurem A. l. Der Leim ist aus seiner sauren, alkoh. Lsg. durch die Neutralisation ausfällbar. Damit ein möglichst reiner Leim gewonnen wird, muſs demnach folgendermaſsen vorgegangen werden: Der Leim wird in der gesättigten Lsg. eines Neutralsalzes (25 % $MgSO_4$, 30 % NaCl oder KCl u. anderen) gel., daraus durch Ansäuern ausgefällt und mit k. W. gewaschen. Man bringt alsdann den Leim in eine saure, alkoh. Lsg. und fällt ihn hieraus durch Neutralisation mit Alkali. Bei Anwendung von Magnesiumsulfat verfährt man z. B. folgendermaſsen: Die mit k. W. gefüllte gequollene Leimmasse wird mit kalter, 25 % ig. Magnesiumsulfatlsg. gewaschen u. dann in einer solchen Lsg. unter Erwärmen gel. und h. filtriert. Beim Abkühlen trübt sich das Filtrat und scheidet Flocken aus. Man versetzt die k., trübe Lsg. mit 0,5 % ig. Salz- oder Schwefelsäure, welche in 25 % ig. Magnesiumsulfatlsg. gel. ist; es entsteht eine weiſse, flockige Fällung, welche sich gut absetzt, gut filtrieren und auswaschen läſst. Sollten in der Salzlsg. noch Leimreste geblieben sein, so werden sie durch Aussalzen mit $MgSO_4$ gewonnen. Die ausgewaschene, schleimige, breiartige M., welche in k. W. unl. ist, wird in h. W. gel. und die abgekühlte, aber noch nicht erstarrte Lsg. wird mit so viel alkoh., schwacher Salzsäure versetzt, daſs eine 1 % ig. Lsg. derselben entsteht, worauf man 2—3 Raumteile starken A. (Äthyl- oder Methylalkohol) hinzufügt und die saure, alkoh. Lsg., falls sie nicht klar ist, unter Anwendung von Tierkohle filtriert; der Leim wird aus dieser Lsg. durch die Neutralisation mit Ammoniak niedergeschlagen und mit A. oder W. gewaschen. Auf diese Weise sind alle Verunreinigungen vom Leim geschieden: Verseifungs- u. Zersetzungsprodd., reduzierende Substanzen u. andere Stoffe werden von k. W. aufgenommen, während der Leim selbst in letzteren unl. bleibt. Die Proteïne u. Proteïde sind teilweise aber beim Auflösen des Leims in h. $MgSO_4$-Lsg. und beim Ausfällen des Leims durch Ansäuern entfernt, wobei die Proteïne etc. entweder in h. $MgSO_4$-Lsg. ungel. bleiben oder von SS. nicht ausgefällt werden. Sollten noch andere Beimengungen im Leime vorhanden sein oder noch kleine Reste von den oben erwähnten, ebenfalls Salze, gebundene oder beigemischte, zurückgeblieben sein, so werden diese durch Lösen des Leims in saurem A. und Ausfällen des Leims durch Neutralisation entfernt, wobei alle diese Beimengungen entweder in saurem A. unl. sind oder bei der Neutralisation in alkoh. Lsg. (Salze: $CaCl_2$, Reste von $MgSO_4$, NH_4Cl) zurückbleiben. Auf diese Weise erhält man ganz reinen, fast aschefreien Leimstoff. Die chemischen Vorgänge, welche bei der Reinigung sich abspielen, können in der Weise erklärt werden, daſs eine Verb. zwischen dem Leimstoff und dem Neutralsalz und zwischen dem Leimstoff und der S. eintritt. Leimstoff-Salz-Verb. ist dadurch gekennzeichnet, daſs sie in neutraler, k. gesättigter Salzlsg., wie Kochsalz u. dergl., l. ist, beim schwachen Ansäuern aber ausfällt, in dem Säure-

erschusse, in Alkali und bei der Ggw. von wenig A. sich wieder in Salzlsg. löst. t S., wenn letztere im Überschusse genommen wird, setzt sich Leimstoff-Salzrb. in Leimstoff-S.-Verb. um, welch letztere in 70 % ig. A. l. ist; bei der Neulisation der alkoh. Lsg. wird sie zers. und der Leimstoff als solcher ausgefällt. an kann diese Rk. durch folgende Gleichung veranschaulichen, wo *L* die Leimffmolekel bedeutet:

1. $(LMgSO_4) + HCl = (LHCl) + MgSO_4$.
2. $(LHCl) + NH_3 = L + NH_4Cl$.

Kl. 22i. Nr. 166947 vom 26/1. 1905. [2/1. 1906].

Max Elb, G. m. b. H., Dresden-Löbtau, *Verfahren zur Herstellung eines leimartigen offes durch Eindampfen von Sulfitzelluloseablaugen.* Um das durch Salzabscheidungen wirkte Stofsen u. andere Übelstände beim Eindampfen von Sulfitzelluloseablaugen ecks Gewinnung eines leimartigen Stoffes zu vermeiden, werden nunmehr den Abgen vor dem Eindampfen *Aldehyd* (*Formaldehyd*, *Paraformaldehyd*, *Acetaldehyd*, B. etwa 3—5 % einer 40 % ig. wss. Formaldehydlsg.) zugesetzt. Worauf die Wrkg. sses Zusatzes zurückzuführen ist, ist nicht ganz klar; einige Wahrscheinlichkeit liegt r, dafs sich der Aldehyd sowohl mit den schwefligsauren Salzen als auch mit n in der Lsg. enthaltenen Ligninsubstanzen zu nicht oder schwer kristallierbaren offen verbindet, welche sich beim Eindampfen nicht ausscheiden. Das erhaltene od. kann nach bekannten Methoden weiteren Reinigungsprozessen unterzogen rden, es kann durch Alkalien entfärbt werden, so dafs eine neutrale, zu verhiedenen Zwecken brauchbare Substanz entsteht.

Kl. 23a. Nr. 166866 vom 16/11. 1904. [15/1. 1906].

Paul Piek, Liverpool, *Verfahren zum Raffinieren und Konservieren von Fetten, len u. dgl.* Das Raffinieren und Konservieren von Fetten und Ölen geschieht rch eine Behandlung mit getrockneten, h., indifferenten Gasen, beispielsweise ohlensäure, worauf die freien Fettsäuren mittels trockenem, gasförmigem Ammoak neutralisiert werden. Dadurch, dafs die Fette und Öle durch die Vorbehandng völlig entwässert und die Neutralisierung mittels gasförmigen Ammoniaks beirkt wird, wird ein schleimiges oder unvollständiges Ausscheiden der Seife verieden; aufserdem läfst sich ein etwaiger Überschufs an Neutralisierungsmittel nach m Entfernen der gebildeten Ammoniakseife durch einfaches Erhitzen aus dem ett leicht und völlig entfernen.

Kl. 23d. Nr. 166610 vom 7/6. 1903. [20/1. 1906].

C. Dreymann, Turin (Italien), *Verfahren zur Darstellung fester Fettsäuren.* ie Gewinnung *fester Fettsäuren* aus ungesättigten Fettsäuren oder deren Glyceriden schieht durch Behandeln mit konz. Schwefelsäuren bei 60—120°, Entfernen der berschüssigen Schwefelsäure durch Auswaschen mit W. oder Salzlsg. und Überstillieren des so erhaltenen Prod. im Vakuum mittels Wasserdampfes. Hierbei ntsteht ein unreines, gefärbtes Prod. infolge Anwesenheit geringer Mengen nicht uswaschbarer Schwefelsäure. Dieser Übelstand wird nun dadurch vermieden, dafs iese S. vor dem Destillieren mittels eines Oxyds, Carbonats oder eines anderen indungsmittels neutralisiert wird.

Kl. 23d. Nr. 167107 vom 30/3. 1904. [16/1. 1906].

Alexander de Hemptinne, Gent, Belgien, *Verfahren zur Umwandlung von lsäure oder dergl. in andere Produkte von höherem Schmelzpunkte.* Das Wesentche des Verf. besteht darin, die bekannte Umwandlung der ungesättigten Säuren

oder der Glyceride in gesättigte Prodd. durch Anlagerung von Wasserstoff, z. die Umwandlung von *Ölsäure* in *Stearinsäure* gemäfs der Gleichung:

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2 = C_{18}H_{36}O_2,$$

dadurch zu bewirken, dafs man *elektrische Glimmentladungen* auf eine dü fein verteilte und in Bewegung erhaltene Ölsäureschicht einwirken läfst.

Kl. 24e. Nr. 166867 vom 15/9. 1903. [13/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 153840 vom 11/7. 1903; vgl. C. **1904**. II. 1178.)

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b. Köln, *Verfahren zur Herst von Wassergas gemäfs Patent 153840.* Das Verf. des Hauptpatentes wird dah hin verbessert, dafs beim Warmblasen an den Eintrittsstellen der Luft mit Generatorgas erzeugt wird, u. an den Austrittsstellen unter nochmaliger Einfü von Luft eine vollständige Verbrennung des Generatorgases u. sofortige Abfü stattfindet, um für den Eintritt des Dampfes einen heifseren Wärmeherd zu h als für den Austritt des Wassergases. Dabei wird beim Gasen nach Abfü des Wärmeherdes für den Dampfeintritt eine Umkehrung der Dampfführung genommen.

Kl. 24e. Nr. 166868 vom 23/1. 1904. [13/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 153840 vom 11/7. 1903; vgl. vorstehend.)

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b. Köln, *Verfahren zur Gaserzeu aus bitumenreichem Brennstoff.* Bei Verarbeitung von bitumenreichem Bre nach dem Verf. des Hauptpat. gehen wertvolle leichte KW-stoffe (*Methan* Zersetzung verloren; um dies zu vermeiden, wird das Verf. des Hauptpat. in der Weise ausgeführt, dafs nach dem Aufgeben einer neuen Schicht fri bitumenreichen Brennstoffes, das in dem einen Wärmecentrum gebildete und die frische Beschickung hindurchgeführte Gas so lange, bis aus der neuen Sc die schweren KW-stoffe ausgetrieben sind, nach dem durch Hauptpat. geschü Verf. mit diesen durch das zweite Wärmecentrum hindurchgeleitet, alsdann die die leichten KW-stoffe in unzersetztem Zustande enthaltenden Gase unmittel nachdem sie die frische, von den schweren KW-stoffen befreite Beschickung durchströmt haben, oberhalb der Beschickungsoberfläche abgeleit werden. Bei Verwendung zweier Gaserzeugungskammern wird in der auf das Gasen nach dem Verf. des Hauptpat. folgenden Arbeitsperiode durch Einblasen von Luft oder Luft u. Dampf in beide Gaserzeugungskammern ein die leichten KW-stoffe enthaltendes Generator- oder Mischgas erzeugt; oder es wird in der auf das Gasen folgenden Arbeitsperiode durch Einblasen von Dampf in beide Gaserzeugungskammern ein die leichten KW stoffe enthaltendes Wassergas erzeugt, u. es folgt auf diese Arbeitsperiode eine Aufblaseperiode, bei welcher die Luft zu den Dampfeintrittsstellen beider Gaserzeugungskammern eingeführt wird u. die Verbrennungserzeugnisse auf einem kurzen Wege durch den Brennstoff im unteren Teile der Gaserzeugungskammern abgeleitet werden.

Kl. 24e. Nr. 166869 vom 16/2. 1904. [13/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 153840 vom 11/7. 1903; vgl. oben.)

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b. Köln, *Verfahren und Gaserzeu zur Herstellung von Wassergas.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeänd dafs die mittlere kühlere Brennstoffschicht durch eine Schicht von bei der Erwärmung Kohlensäure abgebenden Stoffen ersetzt oder ergänzt wird, um neben Anreicherung des Gases mit Kohlenoxyd auch durch Vermeidung zu starker Erwärmung der Mittelschicht dieselbe länger und besser für die Zers. des Restdampfes wirksam

erhalten. Dazu dient ein Gaserzeuger, bei welchem zwischen zwei Koks- oder ılenkammern eine dritte Kammer angeordnet ist, welche mit den ersteren durch ıäle derart verbunden ist, dafs beim Aufblasen die Abhitze aus den beiden nmern durch diese dritte Kammer abgeleitet u. beim Gasen das Dampf-Wassergemisch auf seinem Wege zwischen den beiden Kammern durch diese dritte nmer quer hindurchgeführt wird.

Kl. 26a. Nr. 166380 vom 25/11. 1903. [3/1. 1906].

Wilhelm Heinemann, Bochum, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung ı Ammoniak aus Koksofengasen durch Einleiten der Gase in konzentrierte Säure ter ununterbrochener Abführung des auf der Oberfläche der Säure sich abscheidenden ers.* Um den Teer dauernd abzuführen, werden die ammoniakhaltigen Gase, B. mittels eines Dampfstrahlgebläses unter einem solchen Winkel dem Säurebad geführt, dafs sie die Teerschicht fortblasen und zum Abflufs bringen. Dabei an dem Strahlgebläse so viel S. zugeführt werden, wie dem Gehalt des Gases an *mmoniak* entspricht. Das Säuregefäfs kann ferner quer durch einen Überlauf gelt werden, über welchen der abgeblasene Teer in einer besonderen Abteilung m Abflufs gelangt.

Bibliographie.

hrens, F. B., Lehrbuch der chemischen Technologie der landwirtschaftlichen Gewerbe. Grundzüge der Fabrikation von Zucker, Stärke, Alkohol, Bier u. Essig. Berlin 1905. gr. 8. VI und 356 SS. mit 129 Abbidungen. geb. Mark 9.

aly, E. C. C., Spectroscopy. London 1905. 8. 580 pg. with 168 illustrations. cloth. Mark 10,80.

auer, K., Abrifs der mykologischen Analyse und bakteriologischen Technik, mit besonderer Berücksichtigung der Spiritusindustrie. Als Anhang zu den gärungstechnischen Untersuchungsmethoden des Verfassers. Braunschweig 1905. gr. 8. IX und 63 SS. mit 26 Figuren. Mark 3.

Gärungstechnische Untersuchungsmethoden. 1891. 428 SS. mit 40 Fig. Mark 14.

aumhauer, H., Die neuere Entwicklung der Kristallographie. Braunschweig 1905. 8. VIII u. 184 SS. mit 46 Figuren. Mark 4.

ogorodski, A., Materialien zur Elektrochemie der anorganischen Verbindungen im sogenannten feuerflüssigen Zustande. Teil I: Präparative Untersuchungen, Elektrolyse und Leitfähigkeit. (Russisch.) Kasan 1905. gr. 8. X u. 371 SS. mit 7 Tafeln. Mark 6.

rode, J., Über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Halle 1905. gr. 8. 63 SS. mit 19 Abbildungen. Mark 2,50.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 598 und 1038 SS. Mark 39.

rowning, P. E., Index to the Literature of Indium, 1863—1903. Washington (Smiths. misc. Coll.) 1905. roy. 8. 15 pg. Mark 1,50.

yrom, T. H., Physics and Chemistry of Mining. London 1905. 8. 172 SS. cloth. Mark 3,80.

ain, J. C., and **Thorpe, J. F.**, Synthetic Dyestuffs and intermediate Products from which they are derived. London 1905. 8. 422 pg. cloth. Mark 16,50.

Dammann, H., Über den Wasserhaushalt des Bodens. Berlin 1905. 8. 75 SS Mark 1,80.

Doelter, C., Physikalisch-chemische Mineralogie. Leipzig 1905. gr. 8. X und 272 SS. mit 66 Figuren. Mark 12.

Eder, J. M., Geschichte der Photographie. 3. umgearbeitete u. vermehrte Auflage Halle 1905. gr. 8. XVI und 484 SS. mit 12 Tafeln und 148 Abbildungen Mark 12.

Findlay, A., The Phase Rule and its application. London 1904. 8. 378 pg. with 118 figures. bd. Mark 5.

Fisher, W. W., Class-book of elementary Chemistry. 5. edition, revised and enlarged. Oxford 1905. 8. 342 pg. with 59 figures. cloth. Mark 5.

Foerster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1905. gr. 8. XVII u. 507 SS. mit 121 Figuren. Mark 20.

Friedländer, P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, an der Hand der systematisch geordneten u. mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente zusammengestellt. Teil VII: 1902—1904. Berlin 1905. Lex. 8. VI und 834 SS. Mark 32.

Teil I—VI: 1877—1902. Mark 244.

Goech, F. A., and **Walker, C. F.**, Outlines of Inorganic Chemistry. London 1905. 8. cloth. Mark 7,50.

Handbuch der Physik. Unter Mitwirkung von R. Abegg, P. Drude, K. Exner, H. Kayser u. a. herausgegeben von **A. Winkelmann**. 2. Auflage (6 Bände). Band IV: Elektrizität u. Magnetismus, Teil 1. 2. Hälfte. Leipzig 1905. gr. 8. XIV u. 730 SS. mit 140 Figuren. Mark 29.

Band IV, jetzt vollständig, 1028 SS. mit 282 Fig. Mark 32. — Ferner erschien bisher: Band VI (Optik). 1. Hälfte. 1904. 440 SS. mit 170 Figuren. Mark 14. — Band I wird enthalten: Allgemeine Physik; Band II: Akustik; Band III: Wärme; Band V: Elektrizität, Teil 2.

Haselbach, Die Radioelemente u. die Stoffhypothese. Klagenfurt 1905. 8. 25 SS. mit 2 Tafeln. Mark 1.

Herrmann, P., Verlustbestimmung und Betriebskontrolle der Zuckerfabrikation. Mit Vorwort von H. Claassen. Magdeburg 1905. gr. 8. mit 72 Abbildungen. Mark 15.

Hinds, J., Inorganic Chemistry, with the Elements of Physical and Theoretical Chemistry. 2. edition, revised. New-York 1905. 8. VIII and 651 pg. with figures. cloth. Mark 15.

Immenkötter, T., Über Heizwertbestimmungen, mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe. München 1905. gr. 8. VII u. 97 SS. mit 23 Abbildungen. Mark 3.

Osann, A., Beiträge zur chemischen Petrographie. Teil II: Analysen der Eruptivgesteine aus den Jahren 1884—1900. Mit Anhang: Analysen isolierter Gemengteile. Stuttgart 1905. kl. 4. VI und 266 SS. Mark 16.

Das Werk schließt zeitlich an J. Roths „Beiträge zur Petrographie der plutonischen Gesteine" an; von Zeit zu Zeit sollen Fortsetzungen erscheinen.

Teil I. 1903. 5 SS. mit 101 Tabellen. Mark 9.

Schluß der Redaktion: den 12. Februar 1906.

Mahlmaschinen
aller Art
für Erze, Kiese, Düngestoffe,
Zelluloid, Getreide etc.

Apparate:
Autoklaven, Retorten und Schalen.
Eindampfpfannen, Nutschen etc.

Hydraulische Pressen. Pumpen und Akkumulatoren.
Hartgusswerk u. Maschinenfabrik A.-G. Dresden-Löbtau.

Dr. Landenberger,
Chemiker und Patentanwalt,
BERLIN SW. 19, Leipzigerstr. 56.
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

Platin-Ankauf.
Platinabfälle, Crapons u. s. w.
Gr. M. 2,50, sofortige Kasse.
H. Mittrup,
Düsseldorf, Kaiser Wilhelmstr. 27.

Schiffsarzt einer grossen Dampfschifffahrtsgesellschaft beabsichtigt zum 1. Oktober dies. Jahres seine Stellung aufzugeben und sucht **geeignete dauernde Vertrauensstellung** in chemisch-pharmaceutisch. Fabrik, oder medis.-chemisch. Laboratorium. Gefl. Anerbieten sub J. V. 7959 an **Rudolf Mosse, Berlin, SW.,** erbeten.

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW., Karlstr. 11.

Zu dem ermässigten Preise von **2 Mark** ist von uns zu beziehen:

Grundzüge der anorganischen und organischen Chemie,
als
Leitfaden und zu Repetitionen
für
Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker
von
Dr. Hugo Amsel.
Ein Band von 351 Seiten in kl. Octav.

Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Berliner Porzellan-Manufaktur
Conrad, Schomburg & Co.
G. m. b. H. Teltow.

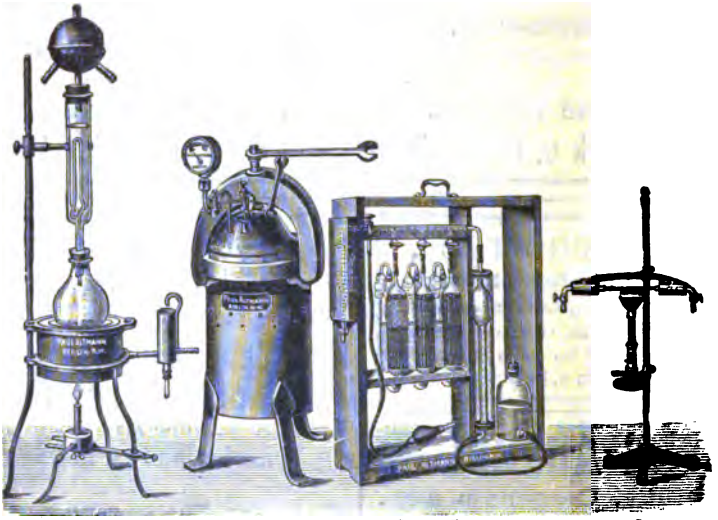
NEU! **NEU!**
Feuerfest. Säurefest.

Berliner techn. Hartporzellan
für chemisch-technische und pharmazeutische Zwecke.
Abdampfschalen, Kasserollen, Kochbecher, Mensuren, Mörser, Röhren, Schmelztiegel, Salbenkruken, Spatel, Standkruken mit und ohne Schrift, Trichter etc.
Spezialität:
Pyrometerporzellan Dr. Conrad. Pyrometerrohre, Tiegel etc.

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien.

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko.

Königl. Technische Hochschule zu Danzig in Langfuhr.

Die Einschreibungen für das Sommerhalbjahr 1906 finden vom 1. April bis 5. Mai 1906 statt. Beginn der Vorlesungen am 24. April 1906. Das Programm wird gegen Einsendung von 0,50 M., ins Ausland gegen 0,80 M. versandt. **Der Rektor.**

K. Technische Hochschule Stuttgart.

Die **Vorlesungen des Sommersemesters** beginnen am 18. April. **Eintrittsbedingungen unentgeltlich**; das vollständige Programm gegen Einsendung von 50 Pfg. (Ausland 60 Pfg.)

Grossherzogl. Technische Hochschule zu Darmstadt.

Abteilung für Chemie, einschliesslich **Elektrochemie** und **Pharmazie**. Beginn der Vorlesungen des **Sommersemesters** am 24. April 1906. Aufnahmen vom 18. April an. Programme gegen Einsendung von 50 Pf. in Briefmarken. **Das Rektorat.**

20, Eastcheap. **R. W. Greeff & Co.** London E.C.

Chemische Produkte

für technische, pharmazeutische und photographische Zwecke.

Verwertung von Patenten und neuen Verfahren

für Grossbritannien und Kolonien und U. S. of America.

Import. Vertretung. Konsignation. **Export.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 10. S. 805—884.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 7. März.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr P. RONA in Berlin. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

teinlen (R. L.), Filtrierkonus 805.
hrist (G.) & Co., Laboratoriumspumpen 805.
mich (F.), Sterngebläse. Vorlesungsthermoskop. Hitzdrahtvoltmeter 805.
etti (M.), Gasometer 805.
uhn (R.), Labor.-App. zur Teerdest. 805.
üppers (W.) und Arndt (K.), Präzisionswagenbau 806.

Allgemeine und physikalische Chemie.

erz (W.), Physikal. Chemie 806.
uther (R.), Praxis d. physikal.-chem. Unterrichts 806.
chiller (N.), Bedeutung der Unstetigkeit der ersten Derivierten des Druckes nach der Temp. bei Feststellung d. Phasenregel 806. — Gegenseitiges Verhalten des aufgelösten Stoffes u. des entsprech. Lösungsmittels 807.
ishop (F. L.), Period. Beziehung zwischen den At.-Geww. u. dem Brechungsindex 807.
ecoq de Boisbaudran, Feste Legg. 807.
Brown (J. C.), Krit. Temp. u. der Wert $\frac{M \cdot L}{\vartheta}$ für einige Kohlenstoffverbb. 807.
Rayleigh, Lord, Elektr. Schwingungen u. die Konstitution des Atoms 807.
Weisz (H.), Solarisation in AgBr-Schichten 807.
Reich (M.), Größe u. Temp. des negativen Lichtbogenkraters 809.
Campbell (N. R.), Strahlung gewöhnlicher Stoffe 809.
Bumstead (H. A.), Durch Röntgenstrahlen in Metallen erzeugte Wärme und ihre Beziehung zur Umwandlung der Atome 811.
Chaudier (J.), Elliptische Polarisation, die durch gemischte Fll. hervorgerufen wird 811.
Stark (J.) u. Hermann (W.), Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in N u. H 812.
Jaeger (W.) u. v. Steinwehr (H.), Elimination von thermometr. Nachwrkg. usw. in der Kalorimetrie 812.

Anorganische Chemie.

Hofmann (K. A.), Anorgan. Chemie 813.
Stevenson (J.), Chem. u. geolog. Geschichte der Atmosphäre 813.
Russell (A.), Dielektr. Festigkeit d. Luft 813.
Burgess (Ch. H.) u. Chapman (D. L.), Vereinigung von Chlor u. Wasserstoff 813.

Smith (N.), Langsame Oxydationen in Ggw. v. Feuchtigkeit 813.
Pohl (R.), Einw. stiller elektr. Entladung auf Ammoniak u. Sauerstoff 814.
Linder (E.) u. Picton (H.), Lag. u. Pseudolsg. 814.
Kolb (A.), Einw. v. HCl auf $KClO_3$ 814.
Ditz (H.), Einw. v. HCl auf $KClO_3$ bei Ggw. v. KJ bezw. KBr u. Best v. Chlorat 814.
Wierner (A.) u. Huber (R.), Chromsalze 814.
Cotton (A.) u. Mouton (H.), Magnetoopt. Eigenschaften der kolloidalen Lagg. von Eisenhydroxyd 815.
v. Wartenberg (H.), Mol.-Gew. des Silberdampfes 815.
Manchot (W.) u. Richter (P.), Autoxydation u. Oxydation des 3-wertig. Ti 816.
Werner (A.) u. Dinklage (K.), Nitrilobromoosmonate 816.
Heusler (F.), Richarz (F.), Starck (W.) u. Haupt (E.), Schmiedbare magnetische Bronzen 817.

Organische Chemie.

Mailhe (A.), Darst. v. Äthylen-KW-stoffen 817.
Moureu (Ch.), Molekulare Refraktion und Dispersion der Acetylenverbb. 817.
de Jong (A. W. K.), Ggw. v. Quebrachit in dem Latex von Hevea brasiliensis 818.
Lemoult (P.), Derivv. der fünfbas. Phosphorsäure $P(OH)_5$ 818.
Franchimont (A. P. N.) u. Friedmann (H.), Amide der α- u. β-Aminopropionsäuren 818.
Ponzio (G.), Derivate der 2,3-Ölsäure 819.
Habermann (J.), V. der Milchsäure im Tausendgüldenkraut 819.
Coutelle (C.) und Guthzeit (M.), B. des Natriumdicarboxylglutakonsäureesters 819.
Dakin (H. D.), Oxydation v. Aminosäuren mit der Prod. v. biologisch wichtigen Substanzen 822.
Barthe (L.), Einw. v. Äthylenbromid auf die Na-Verbb. des Cyanessigesters 822.
Barendrecht (H. P.), Enzymwrkg. 823.
Frerichs (G.) u. Hartwig (L.), Einw. von Harnstoff auf Verbb. der Cyanessigsäure 823.
Fischer (E.) u. Ach (F.), Verwandlung des Kaffeïns in Paraxanthin, Theophyllin und Xanthin 827.
Kirpitschnikow (S.), Schwarze Pigmente aus Anilin u. seinen Homologen 829.
v. Walther (R.), Phenylcarbaminomethenyldiphenylamidin und dessen Zerfall 829.
Oddo (G.) u. Puxeddu (E.), Reduktion der Oxyazoverbb. zu Aminophenolen mittels Phenylhydrazins 830.
Lemoult (P.), Organ. Phosphorstickstoffbasen vom Typus $(RNH)_3P{:}NR$ 830. — Nichtexistenz v. $(C_6H_5N)_3P{\cdot}NHC_6H_5$; Arylaminoderivv. der Orthophosphorsäure 830.
Taverne (H. J.), Monosulfobenzoësäuren u. Nitroderivv. 831.
Werner (A.), Pseudophenole u. Derivv. 833.
Löslichkeit der Pikrinsäure 833.
Vermeulen (H.), Struktur der Dinitranisole 833.
Kauffmann (H.) u. de Pay (E.), Darstellung des flüchtigen Nitroresorcins 835.
Borsche (W.) u. Kühl (H.), Beziehungen zwischen Chinonoximhydrazonen u. p-azoverbb. 836.
Gnehm (R.) u. Schröter (W.), Indazine u. Thiazine 838.
Tingle (J. B.), Hoffman (E. J.) u. Spencer (W. A.), Darst. v. Benzonitril 840.
Borsche (W.) u. Lange (W.), Hexahydrothiophenol [R-Hexylmerkaptan] 840.
Eyken (P. A. A. F.), Anwesenheit v. Fe in einem geruchreichen Holz 841. — aus dem Holz v. Gonystylus Miquel 841.
Herbst (E.), Einw. d. atmosphär. Sauerstoffs auf den Parakautschuk 842.
Schmidlin (J.), Konstitution d. Rosanilins 842.
Ullmann (F.) u. Broido (J.), Chlordibenzophenon u. dessen Umwandlung in nitrophenylakridinderivv. 843.
Fries (K.) und Hübner (E.), 1-Methylnaphtol und chinoide Abkömmlinge 845.
Errera (G.) u. La Spada (G.), Synthetische Derivaten d. Fluorens u. d. Diphenyls 847.
Shorter (S. A.), Oberflächenelastizität von Saponinlagg. 851.
Hale (W. J.), McNally (W. D.) u. Fry (C. J.), Grignardsynthesen in der Furfanreihe 851.
Wagener (F.) u. Tollens (B.), Verbb. von Ferro-, Ferri- u. Kobalticyanwasserstoffsäure mit Furfurol u. N-halt. Körpern 853.
Mazzara (G.) u. Borgo (A.), Einw. v. SO_2 auf Indol, Mono- u. Dichlorindol 854.
Michaelis (A.) u. Zilg (A.), Einw. von Phosphoroxychlorid auf Aldehyd- u. Ketobispyrazolone 854.
v. Niementowski (St.), Oxychinakridin. Phlorchinyl 857.
Bargellini (G.), Kondensation v. Flavanolen mit Methylenverbb. 859.
Norton (F. A.), Rohgluten 859.

Physiologische Chemie.

Berthelot, Existenz und. Kaliumverbb. in dem Stamm u. der Rinde der Eiche 860.
Ulander (A.) u. Tollens (B.), Kohlehydrate der Flechten 860.
Rakusin (M.), Verhalten der wichtigsten Pflanzenöle gegen das polarisierte Licht 860.
Fernbach (A.) u. Wolf, Einfluß der Bk des Mediums auf Aktivität d. Diastasen 861.
Taylor (A. E.), Löslichkeit der Harnsäure im Blutserum 861.
Cavazzani (E.), Anwesenheit einer mucinartigen Substanz im Humor aqueus des Ochsen 861.
Herter (A. C.), Verhältnis zwischen Skatol u. der p-Dimethylaminobenzaldehydrk. des Urins 862.
Scheunert (A.) u. Illing (G.), Größe der Speichelsekretion u. ihre Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Nahrungsmittel 862.
Schittenhelm (A.) u. Bodong (A.), Fabrikgerinnung u. Hirudinwrkg. 862.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 10. 7. März.

Apparate.

Rud. L. Steinlen, *Neuer Filtrierkonus.* Vf. hat aus Porzellan einen Konus konstruiert von der Form eines (je nach der Größe des Trichters 8- oder 16-mal gefalteten) Faltenfilters; die Rippen sind hohl, verlaufen in einer sanften Kurve u. gehen oben in eine Art Trichter aus. — Der Konus kann auch zum *Durchseihen visköser oder dickfl. Legg.* dienen; dazu wird der Konus in den Trichter eingesetzt, mit Leinwand bedeckt und die Fl. eingegossen; die Leinwand legt sich durch den Druck der Lsg. fest an die gelochten Rippen und wirkt als Faltenfilter. — Zu beziehen von C. GERHARDT, Bonn. — D.R.G.M. (Chem.-Ztg. **30**. 40. 17/1. Fayencerie ST. AMAND & HAMAGE.) BLOCH.

Gustav Christ & Co., *Neuere Laboratoriumspumpen.* Es werden eigene Kolbenluftpumpen beschrieben, *Luftpumpen* für Handbetrieb, mit Riemenscheiben, Vereinigung der Luftpumpe mit einem Elektromotor, mit einer Wasserturbine oder einem Heißluftmotor oder einer Dampfmaschine. — Die erreichbare Luftverdünnung mit einer einfachen Laboratoriumsluftpumpe ist 15—20 mm Hg; die Pumpe kann auch zum Komprimieren von Luft und anderen Gasen bis auf 2 Atmosphären verwendet werden. Zur Erzielung höherer Verdünnung (10 mm) werden zwei Pumpencylinder hintereinander geschaltet (zweistufige Pumpe); als Zwillingspumpe ist ihre Leistung die doppelte. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 43—44. 15/10. 1905. Berlin.) BLOCH.

F. Emich, *Kleine Mitteilungen aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule Graz.* 1. *Sterngebläse.* Gebläse mit drei zueinander in Winkeln stehenden Brennern; eignet sich besonders dazu, zusammenstoßende Glasröhrenenden gleichmäßig zu erhitzen, wo ein Erhitzen mit einer einzigen Gebläseflamme unbequem oder ungenügend ist. Bei Horizontalstellung zweier Stichflammen u. Anwendung einer vierten vertikalen Flamme können damit Tiegel sehr wirksam erhitzt werden. — 2. *Vorlesungsthermoskop.* Zur Demonstration von Temperaturänderungen bei chemischen Rkk. Die z. B. beim Mischen zweier Fll. in einem Reagensglas auftretende Erwärmung oder Abkühlung verschiebt durch ein abgeschlossenes Volumen Luft eine Flüssigkeitssäule vom Nullpunkt aus nach der einen oder anderen Seite und gibt so den Sinn der Wärmetönung an. — 3. *Einfaches Hitzdrahtvoltmeter für Wechsel- und Gleichstrom.* Die Beschreibung dieses Instrumentes, sowie die Abbildung der 3 hier beschriebenen Vorrichtungen sind aus dem Original zu ersehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 17—18. 1/10. [Juni] 1905.) BLOCH.

Mario Betti, *Einfache Form eines Gasometers mit beliebig zu regelndem, konstantem Druck.* (Gaz. chim. ital. **35**. II. 537—39. — C. **1905**. I. 977.) BLOCH.

R. Kuhn, *Apparat zur Teerdestillation für Laboratoriumszwecke.* Der in erster

Linie zur glatten Dest. von wasserreichen Teeren dienende App. ist bestimmt, das lästige Überschäumen des Teers zu verhindern. Er besteht aus einem Scheidetrichter (Fassungsvermögen 5 kg Teer), einem Kolben aus Kupfer, hart gelötet in Erlenmeyerform, und einem Stativ, an welchem diese Teile verschiebbar sind. An den Kolben ist ein Siederohr angesetzt, das das Destillat zum Kühler leitet. Der kupferne Kolben hat ebenfalls einen Inhalt von 5 kg u. ist dicht mit dem Trichterrohr verbunden. — Man läßt etwa 2—2½ kg Teer in den Kolben fließen, schließt den Hahn des Scheidetrichters, bringt die Dest. in Gang, öffnet den Hahn wieder und läßt kontinuierlich Teer zufließen. Bei dicken Teeren wird der Hahn ganz geöffnet, bei dünnen muß die Hahnstellung reguliert werden. Ist W. u. Leichtölperiode vorbei, so wird der Scheidetrichter abgehoben und der Kolben durch einen Korkstopfen verschlossen. — Zu beziehen von den Vereinigten Fabr. für Laboratoriumsbedarf, Berlin. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 19—20. Oktober 1905.) BLOCH.

Wilh. Küppers und **Kurt Arndt**, *Neuerungen im Präzisionswagenbau für die chemische Industrie.* Überblick über Neuerungen im Bau u. Gebrauch von Wagen, auch für speziell wissenschaftliche Zwecke. Vielfach werden jetzt Argentan, Aluminium und Magnalium als Balkenmaterial benutzt. Einer Vergoldung ist Platinierung u. Vernickelung vorzuziehen. Die Abhandlung enthält viele Abbildungen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 14—17. 1/10. 38—43. 15/10. 1905. Charlottenburg.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie.* Bericht über Arbeiten des 2. Halbjahres 1905. (Chem. Ztschr. 5. 30—33. 20/1. Breslau.) WOY.

R. Luther, *Aus der Praxis des physikalisch-chemischen Unterrichts.* Es wird als sehr störend empfunden, daß die verschiedenen Autoren die *thermodynamischen Größen* mit verschiedenen Bezeichnungen und oft entgegengesetzten Vorzeichen angeben. Vf. stellt daher die in den einzelnen Lehrbüchern gebrauchten Symbole übersichtlich zusammen. Ferner gibt er einen neuen, für den Unterricht geeigneten Beweis der VAN'T HOFFschen *Gesetze für verdünnte Lösungen* ($p\,v = R\,T$); derselbe fußt 1. auf den Gasgesetzen, 2. auf dem HENRYschen Gesetz, 3. auf der Tatsache, daß der osmotische Druck für unendlich verd. Lagg. Null ist. VAN'T HOFF leitet die maximale Arbeit, die ein chemischer Vorgang bei konstanter Temperatur leisten kann, ab mit Hilfe seines sogenannten „Gleichgewichtskastens". Dieser ist jedoch nur anwendbar, wenn die Reaktionsprodd. nicht ihrerseits wieder dissociieren, wie z. B. $HCl + NH_3 = NH_4Cl$. In diesem Falle müßte man zur Realisierung des Vorganges die Dissociation des NH_4Cl während seiner Ausdehnung auf den Gleichgewichtsdruck verzögern, was durch die Einführung idealer negativer Katalysatoren gelingt, während andererseits entsprechende positive Katalysatoren die Gleichgewichtseinstellung im Gleichgewichtskasten selbst unendlich rasch besorgen. Ein solcher Katalysator ist für NH_4Cl z. B. Wasserdampf, bezw. völlige Trockenheit.

Es soll häufig ausgedrückt werden, daß eine Größe y gleichzeitig mit einer anderen x wächst oder umgekehrt, daß y abnimmt, wenn x wächst. Für diese *funktionelle Abhängigkeit* schlägt Vf. die aus dem Griechischen entnommenen Bezeichnungen „symbat" und „antibat" vor. (Z. f. Elektroch. 12. 97—99. 9/2. [16/1.] Leipzig.) SACKUR.

N. Schiller, *Die Bedeutung der Unstetigkeit der ersten Derivierten des Druckes nach der Temperatur bei der Feststellung der Phasenregel.* Vf. stellt mathematische

Betrachtungen über die Berechnung der Phasenanzahl an, die sich nicht kurz wiedergeben lassen. (Z. f. physik. Ch. **54**. 451—54. 30/1. 1906. [Juli 1905.] St. Jean de Luz.) W. A. ROTH-Berlin.

N. Schiller, *Einige Bemerkungen über das gegenseitige Verhalten des aufgelösten Stoffes und des entsprechenden Lösungsmittels.* Der gel. Stoff ändert nur die scheinbare D. des Lösungsmittels, die wahre bleibt ungeändert. Die mit dem reinen Lösungsmittel im Druckgleichgewicht stehende Lsg. verhält sich in bezug auf die Druckverteilung so, als ob der gel. Stoff ein Schwarm freischwimmender Körperchen wäre. Die semipermeable Membran überträgt nur den Druck des Lösungsmittels. Die Volumenänderungen der Lsg. beim Verdünnen werden mathematisch behandelt. (Z. f. physik. Ch. **54**. 455—62. 30/1. 1906. [Juli 1905.] St. Jean de Luz.) W. A. ROTH-Berlin.

F. L. Bishop, *Eine periodische Beziehung zwischen den Atomgewichten und dem Brechungsindex.* (Vorläufige Mitteilung.) Für den sicheren Nachweis einer solchen Beziehung wäre die genaue Best. des Brechungsindexes für eine Anzahl noch nicht untersuchter Elemente erforderlich. Vf. zeigt jedoch an Hand einer graphischen Darst. der vorhandenen Bestst., daſs augenscheinlich eine periodische Beziehung vorhanden ist. (Amer. Chem. J. **35**. 84—86. Januar. Bradley. Polytechnic Inst. Phys. Lab.) ALEXANDER.

Lecoq de Boisbaudran, *Über den Ursprung des Begriffes der festen Lösungen.* Vf. erinnert daran, daſs er schon vor VAN'T HOFF die isomorphen Gemische als „feste Auflösungen" (dissolutions solides) bezeichnet hat, und zwar in seinen Unterss. über die Fluoreszenz in den Jahren 1886—1890. Er hat sogar schon in einer Abhandlung aus dem Jahre 1866, die allerdings erst 1891 in den C. r. d. l'Acad. des sciences **113**. 834 abgedruckt wurde, den Parallelismus zwischen isomorphen Mischungen und den Mischungen von Fll. und Dämpfen hervorgehoben. Später faſste er die fluoreszierenden Körper als feste Lsgg. kleiner Mengen „aktiver" Stoffe in einem durchsichtigen Medium auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 195—96. [22/1.*].) SACKUR.

James Campbell Brown, *Kritische Temperatur und der Wert* $\frac{M \cdot L}{\Theta}$ *für einige Kohlenstoffverbindungen.* Es werden die kritischen Temperaturen für eine Anzahl von organischen Alkoholen, SS., Estern und aromatischen KW-stoffen bestimmt, ebenso ihre latenten Wärmen, und daraus die Konstante $\frac{M \cdot L}{\Theta}$ berechnet. Diese Werte wachsen bei den aliphatischen Verbb. mit steigendem CH_2-Gehalt. Bei den aromatischen KW-stoffen ist dieser Ausdruck gut konstant. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 39. [1/2.*].) SACKUR.

Lord Rayleigh, *Bemerkung zu: „Elektrische Schwingungen und die Konstitution des Atoms"* (cf. S. 523). Vf. hat bei Abfassung seiner Abhandlung die Arbeiten von LAMB und LOVE (Proc. Lond. Math. Soc. **1900**. 208 u. **1904**. 88) übersehen. Einige der von ihm als möglich angegebenen Auflösungen können jetzt nicht mehr als richtig angesehen werden. (Philos. Mag. [6] **11**. 292. Febr.) SACKUR.

Hermann Weisz, *Solarisation in Bromsilberschichten.* Vf. betrachtet nur die „Solarisation", d. h. die Bildumkehrung durch Überlichtung mit folgender Entwicklung, eine Erscheinung, die bei noch stärkerer Belichtung zurückgeht, um bei abermaliger Steigerung der Belichtung wieder aufzutreten. Zwei unabhängige

Prozesse, von denen der eine die Schwärzung im Entwickler bewirkt, der andere sie verhindert, lagern sich übereinander. Beide müssen sich während der Belichtung abspielen. Zur Lsg. des einen Problems (Bewirkung der Schwärzung) genügen die vorhandenen Angaben; zur Lsg. des zweiten experimentiert der Vf. selbst.

Die Substanz des „normalen latenten Bildes" wird ausführlich diskutiert. Ag kann die Substanz nicht sein; nach folgendem, nur in einer Leipziger Dissertation veröffentlichten Verf. von LUTHER: LUTHER versilberte ein Gefäfs innen, brachte AgBr hinein, schmolz ab und exponierte dem Tageslicht. Der Ag-Spiegel wurde violett, das AgBr schwarz. Es ist thermodynamisch undenkbar, dafs sich das Ag ändert u. gleichzeitig in einem anderen Teil des Systems Ag bildet. Nach LUTHER fällt die Frage nach der Stabilität des Silbersubhalogenids mit der Frage nach der Gröfse der Oxydationspotentiale zusammen. Steigert man die Menge Cl, die auf 1 Mol. Ag kommt von 0—1 Mol., so ergibt die Kurve der EMK. nach LUTHER nur einen einzigen Knickpunkt bei ca. 50 Mol.-%, so dafs LUTHER schlofs, das am Licht geschwärzte AgCl sei Subchlorid. Nach BAUR ist das latente Bild eine feste Lsg. von Subchlorid in Chlorid. HEYER fand an dem GUNTZschen Subchlorid keine Rk., die es von einem Gemisch Ag + AgCl unterschied. Er fand $\pi_{Ag \rightarrow AgCl} = -0{,}66$ Volt und fand ferner, dafs mit Ferrisulfat glatt folgende Reaktion eintritt: $Ag_2Cl + Fe''' \rightleftharpoons AgCl + Ag' + Fe''$. Seine Angaben für die drei Potentiale $Ag \longrightarrow Ag_2Cl$, $Ag \longrightarrow AgCl$, $Ag_2Cl \longrightarrow AgCl$ sind, im Gegensatz zu LUTHERs und BAURs Angaben, gleich. Die Differenz und ihre Gründe werden ausführlich besprochen. Vf. hält die Zahlen von HEYER für die der Wahrheit am nächsten kommenden; er glaubt, dafs sich die Existenz des Subchlorids auf dem Wege der Potentialmessung nicht beweisen läfst. Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und der photochemischen Eigenschaften in dem System Ag—Cl bei der Zus. Ag_2Cl weisen aber deutlich auf die Existenz des Subchlorids hin. Dafür spricht auch die Unempfindlichkeit des latenten Bildes gegen Salpetersäure. Vf. schliefst, dafs das latente Lichtbild aus einer festen Lsg. von Subhalogenid oder Ag in Silberhalogen besteht. Die feste Lsg. enthält wenig Subhalogenid (Silber) und ist gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig.

Der Entwicklungsprozefs dient nur dazu, das unsichtbar vorgebildete Bild sichtbar zu machen. Vf. gibt ein Rezept zur Herst. bindemittelfreier Platten [$AgNO_3$ ($^1/_{20}$-n.) + HBr (ca. $^1/_{15}$-n.) zu gleichen Volumenteilen bei 17° gemischt; ca. 12 mg AgBr pro qcm]. Sie sind ca. 100 mal weniger empfindlich als die gewöhnlichen AgBr-Gelatineplatten. „Silberkeime" werden durch Behandeln mit $AgNO_3$- und $FeSO_4$-Lsg. in die Platten gebracht. $FeSO_4$ allein, $AgNO_3$ allein geben keinen physikalisch entwickelbaren Eindruck. Silberkeime lassen sich physikalisch und chemisch entwickeln, auch in bindemittelfreien Platten. Lichtbilder auf bindemittelfreien Platten lassen sich sowohl chemisch wie physikalisch entwickeln. Letzteres überrascht zunächst. Alle Substanzen, die mit Ag feste Lsgg. zu bilden vermögen (Pt, Ir, Rh, Au, Ag_2S, As_2S_3) sind sowohl physikalisch, wie chemisch zu entwickeln. Das latente Bild ist auch gegen Reduktionsmittel sehr widerstandsfähig. Das AgBr wird beim Entwickeln nicht nur zu Ag, sondern auch zu Ag_2Br, bezw. dem Photobromid reduziert. Die Substanz des latenten Bildes bildet mit den Reduktionsprodd. feste Lsgg. Das Negativ besteht nach dem Entwickeln aus Ag + Ag_2Br.

Vf. prüft die LUTHERsche Theorie von der „Gerbung" der Gelatine bei der Reduktion des AgBr. Er nimmt zunächst an, dafs in einer solarisierten Platte jedes AgBr-Körnchen von einer gegerbten Haut umgeben ist. Künstliche Gerbung vermag in der Tat Solarisation vorzutäuschen. Standentwicklung verschiebt beim Belichten mit abgestufter Lichtintensität das Solarisationsmaximum nicht, ebensowenig Zusatz von KBr zum Entwickler oder Gerbung der ganzen Platte, oder Vorbäder

in schwacher S. mit variiertem Auswaschen. Aus allen Verss., die Gerbung in solarisierten Platten nachzuweisen, ergibt sich, daſs nichts für die Gerbungstheorie spricht, alles dagegen. Also scheint Gerbung oder allgemeine Diffusionsbehinderung des Entwicklers durch Veränderung des Bindemittels die Ursache des Solarisationsphänomens in AgBr-Gelatine nicht zu sein. Vielmehr handelt es sich um eine stoffliche Veränderung des Keimes des latenten Bildes. Starke Oxydationsmittel führen die Substanz des solarisierten Bildes in ein andere über, die mit Ag feste Lagg. zu bilden vermag. Mit Thiosulfat gibt das solarisierte Bild Ag und eine in Thiosulfat l. Substanz. Das Bindemittel ist für die Solarisation bedeutungslos; doch gelang es dem Vf. nur einige Male auf bindelmittelfreien Platten Solarisation zu erzeugen. (Z. f. physik. Ch. **54**. 305—52. 23/1. 1906. [März 1905.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Berlin.

M. Reich, *Über Gröſse und Temperatur des negativen Lichtbogenkraters.* Die Verhältnisse an der negativen Kohle sind noch relativ wenig untersucht, obwohl sie im Lichte der Elektronentheorie sehr wichtig sind. Vf. behandelt die Best. der hohen Temperaturen ausführlich u. stellt die Messungen der Temperatur des positiven Kraters zusammen (Verdampfungstemperatur der Kohle, maximale an festen Körpern erreichbare Temperatur). Sie beträgt nach den letzten, gut übereinstimmenden Messungen 3700—3900° (absol.). Die Veränderungen des negativen Kraters werden kinematographisch aufgenommen, die Temperatur optisch bestimmt u. die Strom- und Spannungskurven gezeichnet. Die Versuchsanordnung wird ausführlich beschrieben u. abgebildet. Die Temperatur wird zu 3140° (absol.) gefunden, unabhängig von Bogenlänge oder Stromstärke; die des positiven Kraters zu 3700° absol. Die Kratergröſse wächst mit der Stromstärke. Der Einfluſs von Stromänderungen auf Temperatur und Gröſse des Kraters wird studiert. Beim Arbeiten mit Gleichstrom ist das Zischen der Lampe von deutlichen Stromschwankungen begleitet, beim Arbeiten mit Wechselstrom sind die Schwankungen undeutlicher.

Da die ausgesandte Elektronenmenge nur von der Temperatur abhängt, ist die von der Flächeneinheit des Kraters ausgestrahlte Elektronenmenge von der Stromstärke unabhängig, ebenso das Potentialgefälle an der Kathode. Die Vorgänge zwischen beiden Kohlen (Wanderung der Ionen zur positiven Kohle, Verschwinden der Ionen durch Anlagern an entgegengesetzt geladene oder an neutrale Molekeln) werden mathematisch fixiert. Das Gleichgewicht der Ionenverteilung im Bogen stellt sich äuſserst rasch her. (Physikalische Ztschr. **7**. 73—89. 1/2. Göttingen. Phys. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

Norman R. Campbell, *Strahlung gewöhnlicher Stoffe.* (Forts. von Philos. Mag. [6] **9**. 531; C. **1905**. I. 1295.) Vf. hat früher nachgewiesen, daſs eine Reihe von Metallen Strahlen aussenden, welche die Luft ionisieren. Mit einer vervollkommneten Methode gelingt es ihm, festzustellen, daſs diese Strahlen ebenso wie die des Ra sich aus mindestens 2 Strahlenarten verschiedener Durchdringungsfähigkeit zusammensetsen. Zur Messnng der erzeugten Ionisation dient der Sättigungsstrom in einem Kasten, in dem 2 gegenüberliegende Wände aus dem zu untersuchenden Metall einander beliebig genähert und voneinander entfernt werden können. Die Strahlung der übrigen Seitenflächen wird durch ein Drahtgitter ausgeschlossen, welches 8 cm von ihnen entfernt ist u. längs dessen die zu untersuchenden Endflächen auf u. nieder gleiten können. Die Oberfläche des Drahtnetzes ist so klein, daſs seine Eigenstrahlung nicht in Betracht kommt. Senden die betreffenden Metalle nur durchdringende Strahlen, wie β- u. γ-Strahlen, aus, so muſs die Ionisation linear mit der Entfernung der strahlenden Flächen steigen. Kommen dagegen auch α-Strahlen vor, so muſs die Ionisationskurve mit wachsendem Abstand erst gekrümmt u. stark,

dann langsam und linear ansteigen. Der gekrümmte Teil der Kurve wird so weit reichen, wie die Wirksamkeit der leicht absorbierbaren Strahlen. Alle untersuchten Metalle ergaben den für letzteren Fall berechneten Kurvenverlauf. Aus den erhaltenen Zahlen läßt sich berechnen: 1. die durch die α-Strahlen erzeugte Anzahl der Ionen pro qcm Oberfläche in der Sekunde bei vollständiger Absorption in Luft, s; 2. die von den β- u. γ-Strahlen in jedem ccm Luft erzeugten Ionen pro Sekunde, v, und 3. a die Dicke der Luftschicht, durch welche vollständige Absorption der α-Strahlen erzeugt wird. Umgibt man die Kammer mit dicken Schirmen des betreffenden Metalles, welche die von aufsen event. eindringenden Strahlen absorbiert und in Sekundärstrahlen umsetzt, so kann man die entsprechenden Gröfsen s' und v' für die Sekundärstrahlen berechnen. Auf diese Weise wurde folgende Tabelle erhalten:

	s	s'	v	v'	a
Blei (1)	270	0	10,2	14,2	11,5
Blei (2)	260	0	13,4	26,8	12,0
Kupfer (1)	103	160	9,2	22,0	8,5
Kupfer (2)	110	90	8,1	27,4	8,5
Aluminium	117	0	14,8	17,0	8,0
Zinn	144	156	13,1	18,9	8,5
Silber	143	145	14,8	17,0	10,0
Gold	78	169	10,4	16,8	10,0
Platin	74	411	17,3	15,1	12,0
Zink	72	51	15,4	16,8	10,0
Eisen	119	124	12,3	14,5	13,0

Aus dieser Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Alle untersuchten Metalle senden eine Eigenstrahlung aus, die von der verschiedenen Herkunft und Reinheit des Metalles unabhängig ist und aus leicht absorbierbaren und aus durchdringenden Strahlen zusammengesetzt ist. Ein Zusammenhang der Stärke der Strahlung mit sonstigen physikalischen u. chemischen Eigenschaften ist nicht deutlich. Die Durchdringungsfähigkeit der α-Strahlen ist verschieden; sie ist stets gröfser als 6,5, welchen Wert BRAGG für Ra gefunden hatte. Dies macht die ohnehin schon unwahrscheinliche Annahme unmöglich, dafs die Strahlungsfähigkeit durch Beimengungen von Ra verursacht sein könnte. In Übereinstimmung hiermit konnte aus keinem der Metalle eine Emanation erhalten werden. Wurde die eine Endfläche des Kastens durch ein sehr dünnes Al-Fenster ersetzt und vor dasselbe eine Platte von *Schwefel* gebracht, so rief auch dieses nichtleitende Element eine ähnliche Ionisierung hervor wie die Metalle. Ferner wurde vor das Al-Fenster eine Metallplatte gebracht, und zwischen dieser und dem Fenster ein elektrisches Feld mit wechselndem Vorzeichen angelegt. Die Wrkgg. waren gering; sie beweisen, dafs die absorbierbaren Strahlen keine Kathodenstrahlen sind, u. machen es wahrscheinlich, dafs sie eine positive Ladung tragen.

Da alle untersuchten Stoffe ausnahmlos radioaktiv sind, so ist anzunehmen, dafs die Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft aller Atome ist. Im Durchschnitt haben die untersuchten Metalle die $1{,}7 \cdot 10^{-12}$-fache Aktivität des Ra. Diese Aktivität genügt hinreichend, um den Verlust der Erde an Wärme durch Leitung zu decken. Das stete gemeinsame Vorkommen gewisser Elemente, wie von Ag und Pb, von Sb, As mit S, der Platinmetalle etc. machen es wahrscheinlich, dafs zwischen diesen Elementen ein genetischer Zusammenhang besteht. Es läßt sich ferner berechnen, dafs von 1 g des Durchschnittsmetalles in der Minute 18 Atome zerfallen. Kann man einen Zerfall im Betrage von 1 : 10 Millionen noch experimentell nachweisen, so würde man einen Zerfall des Elementes erst in $85 \cdot 10^{-6}$ Jahren beob-

achten können. (Philos. Mag. [6] 11. 206—26. Februar; Jahrb. Radioaktivität und Elektronik 2. 434—62. 26/1. Cambridge. Cavendish Lab.) SACKUR.

H. A. Bumstead, *Die durch Röntgenstrahlen in verschiedenen Metallen erzeugte Wärme und ihre Beziehung zur Frage nach der Umwandlung der Atome.* Durch die Unterss. von RUTHERFORD u. a. ist es sehr wahrscheinlich geworden, daſs die Strahlung der radioaktiven Stoffe durch einen Zerfall der Atome bedingt wird. Andererseits ist es bekannt, daſs von γ-Strahlen u. Röntgenstrahlen getroffene Körper eine Sekundärstrahlung, bestehend aus negativen Elektronen, abgeben. Es ist als möglich zu bezeichnen, daſs diese Sekundärstrahlung ihrerseits von einem Zerfall solcher Atome herrührt, die von den primären Strahlen getroffen werden. Trifft diese Hypothese zu, dann wird die Intensität der Sekundärstrahlen, die durch ihre Wärmeerzeugung gemessen werden kann, abhängig sein von der Natur des betr. Atoms, d. h. von der chemischen Beschaffenheit des Stoffes, der die Primärstrahlen absorbiert. Andernfalls dagegen verlangt das Energiegesetz, daſs die Sekundärstrahlung und die ihr entsprechende, bei der Absorption entwickelte Wärme nur von der Energie der Primärstrahlen abhängt.

Zur exakten Messung dieser Wärme eignet sich am besten ein *Radiometer*, u. zwar zweckmäſsig ein solches, dessen Flügel durchsichtig für die betreffenden Strahlen sind, während eine in ihrer Nähe befindliche Wand sie absorbiert. Die Flügel wurden daher aus Aluminiumfolie von den Dimensionen 8×10 mm (1 qcm wog 1 mg) hergestellt, die zwischen zwei dünnen Glasstäbchen ausgespannt waren. Auf der Achse saſs ein 13 mg schwerer Spiegel, der mit Fernrohr und Skala beobachtet werden konnte. Die beiden Flügel waren durch dünnen Phosphorbronzedraht verbunden und das System an einem Quarzfaden aufgehängt, ebenso wie es von NICHOLS und HULL in ihrer Arbeit über den Strahlungsdruck geschehen ist. Die Metalle, deren Erwärmung gemessen werden sollte, nämlich Pb und Zn, wurden in Form von Bändern auf einer Ebonitscheibe montiert, und zwar das Pb in einer Dicke von 0,3 mm und das Zn von 0,82 mm, so daſs ihre Absorption die gleiche war. Damit sie dieselbe Oberfläche besäſsen, wurden sie mit dünner Al-Folie bedeckt. Um elektrostatische Einwirkungen auszuschlieſsen, wurde etwas Ra-Salz in der Nähe aufgestellt. Das ganze System konnte luftleer gepumpt werden. Es zeigte sich, daſs die Empfindlichkeit bei einem Druck von 0,03—0,08 mm Hg am gröſsten war. Bei Vorversuchen wurde an Stelle der zu prüfenden Metalle Pt verwendet, das elektrisch erwärmt werden konnte. Hierbei ergab sich, daſs ein Skalenteilausschlag einer Wärmeentwicklung von 0,04 Erg pro Sekunde von jedem qcm der Pt-Oberfläche entsprach. Die Absorption der Pb u. Zn-Bänder wurde mit dem Elektroskop festgestellt und ihr Verhältnis im Mittel aus verschiedenen Verss. zu 1,016 gefunden; dieser Wert wurde als Korrektion bei den definitiven Energiemessungen in Rechnung gesetzt. Bei diesen selbst ist ein stationärer Zustand dann erreicht, wenn in jedem Zeitmoment die ausgestrahlte Wärme gleich der erzeugten ist. Dieser Zustand und die ihm entsprechende Ablenkung konnte aus Abkühlungskurven berechnet werden. Es ergab sich im Mittel aus gut übereinstimmenden Verss., daſs die durch intensive Röntgenstrahlen erzeugte Wärme im Blei 1,93 mal gröſser ist als die im Zn erzeugte. Eine eingehende Diskussion der möglichen Fehlerquellen zeigte, daſs dieser Wert weit auſserhalb derselben liegt. Die einzige Erklärung hierfür scheint, wie oben ausgeführt, in der Annahme eines Atomzerfalles durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen zu bestehen. Die Unters. soll fortgesetzt werden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 21. 1—24. Jan. 1906. [20/10. 1905]; Philos. Mag. [6] 11. 292—317. Febr. Cambridge. CAVENDISH Lab.) SACKUR.

J. Chaudier, *Über die elliptische Polarisation, die durch gemischte Flüssigkeiten*

hervorgerufen wird. Vf. hat früher gezeigt (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 248; C. **1903**. II. 541), daſs die feine Verteilung gewisser kristallinischer Stoffe in schlecht leitenden Lösungsmitteln in einem gleichförmigen elektrischen Felde das Licht elliptisch polarisieren. Dieselbe Erscheinung tritt unter dem Einflusse eines Magnetfeldes u. spontan durch die Einw. der Erdschwere ein. Die letztere ist schwach u. gerade nur qualitativ wahrzunehmen; die beiden ersten wurden jedoch quantitativ untersucht u. die Phasenverschiebung zweier parallelen u. zum Felde senkrechten Komponenten der Lichtstrahlen gemessen. Diese Verzögerung ist proportional der Dicke der Fl. und wächst mit der Stärke des Feldes bis zu einem Maximum. Sie wurde bestimmt in Mischungen von 0,3 g *Borsäure* und 50 ccm der folgenden Fll.: CS_2, C_6H_6, *Pseudocumol*, *Terpentinöl*, CCl_4, $CHCl_3$, *Petroleum*, *Amylacetat*, Ä. In allen ist die Verzögerung im elektrischen und im magnetischen Felde angenähert gleich, am gröſsten in $CHCl_3$ und CCl_4, nämlich $= 0{,}3\lambda$ (Na-Licht). Die Wirkung der Felder scheint eine richtende und die Orientierung der festen Teilchen von ihrer kristallinischen Struktur abhängig zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 201—3. [22/1.*].) SACKUR.

J. Stark u. **W. Hermann**, *Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in Stickstoff und Wasserstoff.* Das Linienspektrum eines Elementes hat nach STARK als Träger dessen positive Atomionen, das Bandenspektrum kommt bei der Wiedervereinigung von positiven Atomionen mit negativen Elektronen zu Stande. Danach sollte das Spektrum der Kanalstrahlen gleichzeitig Linien und Banden zeigen. Denn die Kanalstrahlen sind positive Atomionen, die aber das Gas hinter der Kathode ionisieren und so Wiedervereinigung veranlassen. Die Vff. messen vom Blau bis ins Ultraviolett. Die negative Glimmschicht (Kathodenstrahlen) sendet neue, „negative" Banden aus, die STARK als Folge der höherwertigen Ionisierung des Stickstoffatoms erklärt hat. Da bei den Kanalstrahlen die Verhältnisse ähnlich liegen, überrascht ihr Auftreten im Spektrum der Kanalstrahlen nicht. Die Stickstofflinien sind neben dem ersten u. zweiten Bandenspektrum nicht sehr intensiv. Beim Wasserstoff ist das Linienspektrum intensiver als das Bandenspektrum. Die Linien werden um so intensiver emittiert, je geschwinder die Kanalstrahlen sind. Verunreinigungen, die leicht positive Ionen entsenden (H, Hg, Al von den Kathoden), machen sich leicht im Spektrum bemerkbar. Auf den theoretischen Abschnitt: Spezifische Ladung der Kanalstrahlen, seien Interessenten hingewiesen. Zum Schluſs werden Vergleiche zwischen den Spektren der Kanalstrahlen und der α-Strahlen gezogen. (Physikalische Ztschr. **7**. 92—97. 1/2. 1906. [Dez. 1905.] Göttingen. W. A. ROTH-Berlin.

W. Jaeger und **H. von Steinwehr**, *Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herren Th. W. Richards, L. J. Henderson und G. S. Forbes über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung usw. in der Kalorimetrie.* (Cf. Z. f. physik. Ch. **52**. 551; C. **1905**. II. 739.) Das Nichtvermögen des Thermometers, der wirklichen Temperatur nachzukommen, ist von den Vff. schon früher beachtet u. mathematisch behandelt worden (Verh. d. Dtsch. Physik. Ges. **5**. 50; C. **1905**. II. 1149). Die Korrektion hängt von dem Verhältnis der Abkühlungskonstanten des ganzen Kalorimeters und des Thermometers ab und wird selten 1—2‰ Fehler verursachen. Die Vff. geben exakte Gleichungen für die Berechnung. Man kann den Fehler ganz vermeiden, wenn man mit Pt-Thermometern arbeitet, am besten mit solchen, bei denen der feine Pt-Draht in dünnen Metallröhren isoliert liegt. Dann kann man mit kleineren Temperaturänderungen arbeiten, wodurch alle Korrekturen kleiner und sicherer werden. (Z. f. physik. Ch. **54**. 428—32. 30/1. Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

Karl A. Hofmann, *Anorganische Chemie.* Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 25—26. 20/1. und 49—51. 5/2. München.) WOY.

John Stevenson, *Chemische und geologische Geschichte der Atmosphäre.* In Fortsetzung einer früheren Abhandlung (Philos. Mag. [6] **9**. 88; C. **1905**. I. 401) erörtert Vf. die Frage, ob der Gehalt an CO_2 in der Atmosphäre gegenwärtig zu- oder abnimmt oder seit längerer Zeit (Jahrhunderte lang) konstant bleibt. Auf analytischem Wege ist eine Entscheidung nicht möglich, weil die vorliegenden älteren Analysen nicht zuverlässig genug sind. Doch kann der Vergleich der Luft über dem Ozean mit der über dem Festlande einigen Aufschluſs geben. Eine groſse Anzahl von verschiedenen Forschern ausgeführter Analysen zeigen, daſs der CO_2-Gehalt der Atmosphäre über dem Meere stets geringer ist als auf dem Festlande. Demnach scheint im Meere eine Absorption durch das W. stattzufinden, woraus man auf ein allmähliches Wachsen des CO_2-Gehaltes der Atmosphäre schlieſsen kann. Möglicherweise kann diese Zunahme durch die stets wachsende Verbrennung von Kohle bis zu einer analytisch nachweisbaren gesteigert werden, doch läſst sich die hierzu notwendige Zeit nicht berechnen, da ja stets durch das Seewasser und die Vegetation ein Teil des Zuwachses verbraucht wird. Besonderes Interesse verdient die Beobachtung von PHIPSON, daſs z. B. eine Alge zu einer bestimmten Gewichtszunahme viel mehr CO_2 bedarf als eine höhere Pflanze. Daher kann der CO_2-Gehalt der Luft auch mit dem Vorwiegen gewisser Pflanzengattungen zusammenhängen. (Philos. Mag. [6] **11**. 226—37. Febr.) SACKUR.

Alexander Russell, *Die dielektrische Festigkeit der Luft.* Vf. zeigt durch eingehende theoretische Erörterungen und zahlreiche Verss., bei denen vor allem die Form der Elektroden variiert wurde, daſs der Elektrizitätsübergang in Luft bei Atmosphärendruck erst bei 38—39 Kilovolt pro cm und nicht, wie früher von J. J. THOMSON angegeben wurde, bei 30 Kilovolt stattfindet. Die Einzelheiten der ausführlichen Abhandlung müssen im Original nachgelesen werden. (Philos. Mag. [6] **11**. 237—76. Februar.) SACKUR.

Charles Hutchens Burgess u. **David Leonard Chapman**, *Vereinigung von Chlor und Wasserstoff.* Die Vff. haben sich schon früher (Chem. News **91**. 49; Proc. Royal Soc. London **74**. 40; C. **1905**. I. 658. 992) mit der Aufklärung der sogen. „Induktionsperiode" befaſst. Diese muſste durch die Ggw. einer verzögernden Verunreinigung verursacht sein. Es stellte sich heraus, daſs diese eine gasförmige Verb. ist, die bei der Oxydation von NH_3 durch Cl_2 entsteht. Wenn die Gase und das W. im Aktinometer vollständig rein, besonders frei von jeder ammoniakalischen Beimengung sind, so tritt keine Induktionszeit auf, selbst wenn das Aktinometer vorher lange im Dunkeln steht. Auch die Chlorierung von *Formaldehyd* im Licht wird durch NH_3 oder NH_3-Derivate verzögert. Der Absorptionskoeffizient von Mischungen von Cl_2 u. Luft und von Cl_2 u. H_2 sind einander völlig gleich. Die Energie, welche die Vereinigung des Cl_2 und H_2 hervorbringt, wird daher wahrscheinlich durch die Absorption des Lichtes im Cl_2 und durch dessen optische Eigenschaften geliefert. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 37—38. [1/2.*].) SACKUR.

Norman Smith, *Langsame Oxydationen in Gegenwart von Feuchtigkeit.* Vf. studiert die spontane Oxydation des NH_3 durch Luft bei gewöhnlicher Temperatur

1. bei Ggw. von Katalysatoren, nämlich Eisenoxyd, Zinndioxyd, Mangandioxyd, Bleisuperoxyd und Platin, 2. bei gleichzeitiger Oxydation von Metallen. SnO_2 und MnO_2 erzeugen beide Nitrit und Nitrat aus Ammoniak, Fe_2O_3 und PbO_2 nur Spuren, während Pt wirkungslos ist. Bis unterhalb Rotglut erhitztes Pt oxydiert jedoch leicht eine verd. Lsg. von NH_3- oder NH_4-Salzen. Durch die gleichzeitige Oxydation von Cu oder Sn an der Luft wird NH_3 ebenfalls zu Nitrit und Nitrat oxydiert, Zn gab wechselnde Resultate und $Fe(OH)_3$ und $Mn(OH)_2$ nur Spuren von Nitrit und Nitrat. Im Falle 1, bei Anwendung der Katalysatoren, ist die Ausbeute an Nitrat viel geringer als im Falle 2. *Stickstoff* wurde bei Anwendung der Katalysatoren nicht oxydiert. Die Metalle Zn, Fe und Mg erzeugen bei ihrer Oxydation NH_3, Nitrit oder Nitrat, alle anderen Stoffe jedoch nicht. Wahrscheinlich enthalten diese Metalle Spuren von Nitriden.

Beim Verdampfen von W. in Luft wird im Gegensatz zu älteren Forschern niemals *Ammoniumnitrit* gebildet, wenn die Luft kein Nitrit enthält, oder durch Verbrennung in Flammen kein solches hineinkommt, wenn keine NH_3-haltigen oder organischen Stoffe im W. vorhanden sind, und wenn die benutzten Metalle frei von Nitriden sind. Ebensowenig entsteht bei der Verdampfung von W. *Wasserstoffsuperoxyd*, außer wenn sich rasch oxydierende Metalle, wie Zn, gegenwärtig sind. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 39—40. [1/2.*].) SACKUR.

Robert Pohl, *Über die Einwirkung stiller elektrischer Entladung auf Ammoniak und Sauerstoff.* Vf. arbeitet in einem „Ozonrohr" mit 5000—10000 Volt Spannung. Spuren von Feuchtigkeit setzen die Zers. des NH_3 sehr herab. Mit wachsendem Druck steigt die pro Coulomb u. pro Pferdekraftstunde zersetzte NH_3-Menge. Die Zers. steigt mit steigendem Potential. Mit abnehmender Größe der Belegungen, also wachsender Stromdichte, sinkt die von der Einheit der Elektrizitätsmenge und von der Einheit der Arbeit zersetzte NH_3-Menge. Dickere Gasschichten geben eine höhere Ausbeute. — Beim Ozonisieren von reinem und von Luftsauerstoff zeigt die technischen Ökonomie ein Maximum bei ca. 6500 Volt. (Ber. d. phys. Ges. **4**. 10—15. 30/1. [12/1.*] Berlin. Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Ernest Linder und **Harold Picton**, *Lösung und Pseudolösung.* Dem Referat S. 432 ist nachzutragen: Der osmotische Druck einer 2,52%ig. kolloidalen *Arsensulfidlsg.* beträgt nach direkter Messung 1,20 cm. Bei der Koagulation von Arsensulfid tritt keine Volumenänderung, bei der Ausfällung von *Eisenhydroxyd* jedoch eine merkliche Ausdehnung ein; die Oberflächenspannung des W. wird durch Auflösung der beiden Kolloide nur ganz unwesentlich geändert. (J. Chem. Soc. London **87**. 1906—36. Dez. 1905.) SACKUR.

A. Kolb, *Nochmals über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat.* Replik gegenüber DITZ (Z. f. angew. Ch. **18**. 15—16; C. **1905**. II. 1220). (Z. f. angew. Ch. **18**. 1693—94. 27/10. [7/10.] 1905. Darmstadt.) BLOCH.

Hugo Ditz, *Über die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kaliumjodid, bezw. -bromid, und die quantitative Bestimmung von Chlorat.* Duplik gegenüber KOLB (voransteh. Ref.). (Z. f. angew. Ch. **19**. 66. 12/1. 1906. [23/11. 1905.] Brünn.) BLOCH.

A. Werner und **R. Huber**, *Untersuchungen über Chromsalze.* III. Mitteilung in der Serie: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms. WERNER und GUBSER haben festgestellt, daß den grünen Hexahydraten des $CrCl_3$ und $CrBr_3$ die Konstitution $[CrCl_2(OH)_4]Cl(Br) + 2H_2O$ zukommt (Ber. Dtsch. chem. Ges.

34. 1579; C. **1901.** II. 168). Zwischen diesen Verbb. und den violetten mit drei Halogenionen waren noch Verbb. der Formel $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2(Br_2)$ vorauszusehen. Verss. von WERNER in Gemeinschaft mit HIGLEY, durch vorsichtiges Entwässern der grünen Salze zu den gesuchten Verbb. zu gelangen, schlugen fehl. Zunächst schien es aussichtsvoll, über das Chromsulfat $\left[Cr\begin{matrix}Cl\\(OH_2)_5\end{matrix}\right]SO_4 + H_2O$, das leicht zugänglich war, durch Umsetzung mit $BaCl_2$ zu der gesuchten Verb. zu gelangen; es stellte sich aber als wahrscheinlich heraus, daſs dieses Sulfat ein Hexaquochromkomplex der Formel $Cr(OH_2)_5(SO_4)_2\left[Cr\begin{matrix}Cl_2(OH_2)_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]$ ist. Es scheidet sich nämlich aus einer kalten Lsg. von violettem Cr-Sulfat und grünem Cr-Chlorid auf Zusatz von H_2SO_4 aus. Die Kristalle haben die gleiche Zus. und dasselbe Verhalten wie das RECOURAsche Chlorosulfat. Während aber H_2SO_4 dieses aus wss. Lsg. in blätterigen, weichen Kristallen abscheidet, fällt die synthetische Verb. immer in körnigen Kristallen, die auch von etwas dunklerer Farbe sind, aus. Diese Unterschiede sind jedoch möglicherweise nur durch eine räumliche Verschiedenheit zu erklären. Hervorzuheben ist, daſs beide Verbb. in frischer, wss. Lsg. keine Cl-Rk. mit $AgNO_3$ geben.

Es war zu erwarten, daſs der Cr-Sulfatrest durch Al-Sulfat ersetzbar sein würde, da ein analoges Al-Chlorosulfat von RECOURA hergestellt worden war. Es lieſs sich in der Tat die Verbindung *Dichlorotetraquochromihexaquoaluminiumsulfat*, $[Al(OH_2)_6](SO_4)_2[CrCl_2(OH_2)_4] + 2H_2O$, herstellen. — Durch Einw. von HBr auf Cr-Sulfat entstand das *Dibromotetraquochromihexaquochromsulfat*, $[Cr(OH_2)_6](SO_4)_2$ $[Cr(OH_2)_4Br_2] + 2H_2O$, in dunkelgrünen Blättern. Vgl. das Original wegen der Darst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 329—38. 10/2. [11/1.] Zürich. Univ.-Lab.)

MEUSSER.

A. Cotton und **H. Mouton**, *Neue magnetooptische Eigenschaften der kolloidalen Lösungen von Eisenhydroxyd.* Die Vff. haben früher das MAJORANAsche Phänomen studiert, d. h. die magnetische Doppelbrechung eines Lichtbündels, das senkrecht zu den Kraftlinien durch eine kolloidale Eisenhydroxydlsg. hindurchgeht (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 317. 345; C. **1905**. II. 744. 805). Fallen die Strahlen parallel zu den Kraftlinien ein, so ist selbst in konz. Lsgg. das magnetische Drehungsvermögen nicht merklich von dem des W. verschieden. An einigen Proben von Eisenhydroxyd wurde jedoch das Gegenteil beobachtet; dann besitzen die suspendierten Teilchen entgegengesetzt dem W. ein negatives Drehungsvermögen. Für diese Lsgg. gilt das Gesetz von der Proportionalität der Drehung zur Feldstärke nicht, vielmehr steigt die entsprechende Kurve erst rasch und dann sehr langsam. Gleichzeitig tritt ein zirkulärer, magnetischer Dichroismus auf. Bringt man diese Lsg. durch Gelatine im Magnetfeld zur Erstarrung, so bleibt das Drehungsvermögen auch nach Abstellung des Magnetfeldes, u. zwar nur wenig verändert, bestehen. Dreht man das Gefäſs um, so verändert die Drehung ihr Vorzeichen. Der Sinn der Drehung ist stets umgekehrt demjenigen, in welchem die AMPÈREschen Molekularströme flieſsen.

Man kann u. Mk. leicht beobachten, daſs die Kolloidteilchen magnetisch sind, wenn man einen Tropfen der Lsg. in ein ungleichförmiges Magnetfeld bringt, dann sieht man Häufchenbildung, wo das Feld am stärksten variiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 203—5. [22/1.*].)

SACKUR.

H. v. Wartenberg, *Das Molekulargewicht des Silberdampfes.* Vf. arbeitet nach der von NERNST (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1903**. 75; C. **1903**. II. 231) angegebenen Methode. NERNST hatte den ungefähren Kp. von Ag zu 2050° bestimmt. Die Temperatur (ca. 2000°) wird nach WANNER pyrometriert. Das Ag kondensiert sich rapide in dem kälteren Teil der Birne, so daſs der Ausschlag des Hg-Tropfens,

an dem die Volumenvermehrung gemessen wird, rasch zurückgeht; auch absorbiert das Ir des Ofens Ag. Die Ir-Birne muſs innen durch häufiges Auftragen von Zirkon- und Yttriumoxyd (aus Nitratlsg. in der Hitze hergestellt) glasiert werden. Das Zurückgehen ist bei kleinen Ag-Mengen relativ klein; es kann noch weiter verkleinert werden, wenn man den Hg-Tropfen von vornherein bis fast genau auf den berechneten Stand bringt. Nach der letzten Methode erhält Vf. mit 0,3—0,4 mg Ag das Mol.-Gew. 107—111. Da die höchsten Werte ca. 145 sind, ist kein Zweifel an der Einatomigkeit des Ag-Dampfes möglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 381 bis 385. 10/2. [15/1.*] Berlin. Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Manchot und **P. Richter**, *Über die Autoxydation des dreiwertigen Titans.* Versetzt man ein Salz des dreiwertigen Ti mit KOH, und schüttelt man das entstandene Ti_2O_3 mit O_2, so wird mehr als ein Äquivalent O absorbiert, indem primär entstehendes H_2O_2 von Titanoxydul zum Teil reduziert wird, und sich nur wenig Übertitansäure bildet. Nach Verss., in denen statt KOH zur Ausfällung des H_2O_2 $Ca(OH)_2$ benutzt wurde, wird der ganze aufgenommene O_2 (2 Äquivalente) quantitativ in H_2O_2 übergeführt, B. von Titansäure kann nur sekundär, etwa beim Ansäuern, erfolgen. Titration mit Permanganat gab etwas zu niedrige Zahlen für H_2O_2; dagegen war die Bestätigung gut, wenn das entstehende Volumen H_2 bei der Rk. nach $Ti(OH)_3 + H_2O = Ti(OH)_4 + H$ gemessen wurde. Die saure Lsg. entwickelt an der Luft ebenfalls, aber langsamer H_2, verhält sich aber analog gegen O_2. Schüttelt man sie mit Luft, so wird die Sauerstoffabsorption ebenfalls gröſser als ein Äquivalent. Noch gröſser wird die Aufnahme in Ggw. von Ferroammoniumsulfat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 320—23. 10/2. [13/1.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

W. Manchot u. **P. Richter**, *Über die Oxydation des dreiwertigen Titans. II.* In vorstehender Abhandlung wurde mitgeteilt, daſs Verbb. des dreiwertigen Ti bei der Oxydation durch O_2 doppelt soviel Äquivalente verbrauchen, als dem Übergang $Ti_2O_3 : TiO_2$ entspricht. Das Ti verhält sich also wie zweiwertiges Fe, welches diese Eigenheit auch gegenüber CrO_3, Übermangansäure u. a. zeigt. Die Vff. untersuchten, ob das gleiche Verhalten bei Ti vorhanden ist. In einer Lsg. von CrO_3 und HJ macht Ti_2O_3-Lsg. sofort J in groſser Menge frei. — Nebenbei wurde bestätigt, daſs die Stufe TiO_2 als Sulfat durch Reduktion mit Zn in mäſsig saurer Lsg. in Ti_2O_3 übergeht, was PISANI festgestellt hatte. — Bei den messenden Verss. zeigte sich, daſs 2 Äquivalente J auftreten, daſs also von 1 Atom Ti 3 Äquivalente O umgesetzt werden. Diese Zahl ist unabhängig von der Vermehrung des HJ und der CrO_3. Die Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten werden auf Nebenrkk. zurückgeführt. Das obige Umsetzungsverhältnis wurde bei den Rkk. CrO_3, HJ, TiO_2-Sulfat und Übermangansäure, Weinsäure, TiO_2-Verbb. gefunden. Ti verbraucht danach 1 Äquivalent und überträgt 2. In einer verd. Lsg. von Permanganat und HCl wird durch reduzierte Ti-Lsg. Cl-Geruch hervorgerufen, wenn solcher vorher nicht bemerkbar war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 488—92. 10/2. [16/1.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

A. Werner und **K. Dinklage**, *Über Nitrilobromoosmonate.* Die nachstehend beschriebenen Salze sind durch Metallbromide aus der Lsg. gefällt, welche entsteht, wenn HBr auf osmiamsaures K einwirkt. Sie gehören zwei Typen an, die Mehrzahl ist folgender Zus.: $\left(Os\begin{matrix}N\\Br_5\end{matrix}\right)R_2$, nur das Salz *Kalium-Nitrilotetrabromoosmonat* hat die Formel $[OsN(Br_4)]K + 2H_2O$ und bildet dunkelrote, monokline Prismen, ll. in W. — *Ammonium-Nitrilopentabromoosmonat*, $[OsN \cdot (Br_5)](NH_4)_2 + H_2O$, dunkel-

braune, monokline Prismen. — *Rubidium-Nitrilopentabromoosmonat*, $[OsN(Br_5)]Rb_2$, dunkelbraunes, kristallisches Pulver. — *Saures Cäsium-Nitrilopentabromoosmonat*, $[OsN(Br_5)]Cs_2H$, swl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 499—503. 10/2. [27/1.] Zürich. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Fr. Heusler, *Über schmiedbare magnetische Bronzen.* Die vom Vf. mit Unterstützung von **Fr. Richarz, W. Starck** und **E. Haupt** angestellten Verss. über die *magnetischen Eigenschaften eisenfreier Legierungen* (HEUSLER, Schriften der Ges. Marburg bei ELWERT [13] **1904**. 255; W. STARCK u. E. HAUPT a. a. O. 263; Verhandl. Dtsch. phys. Ges. **5**. 219. 220 und Verh. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbfleifses **1903**. 277; Z. f. angew. Ch. **17**. 260; C. **1904**. I. 1181) wurden bestätigt und erweitert durch GUMLICH (Ann. der Physik [4] **16**. 535; C. **1905**. I. 1081), AUSTEN (Verh. Dtsch. phys. Ges. **6**. 211), TAKE (Sitzungsber. z. Ref. d. Naturw. Marburg **1905**. 35. [Nr. 3]; Verh. Dtsch. phys. Ges. **7**. 133), WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1228; Z. f. Elektroch. **11**. 850; C. **1905**. I. 1213; **1906**. I. 124) und HILL (Physical Rev. **1905**). — Vf. hatte von seinen Mn-Al-Cu-Legierungen HADFIELD Proben überlassen, die von HADFIELD der British Association vorgelegt wurden. HADFIELD und FLEMMING beschrieben dann (Chem. News **90**. 180; C. **1904**. II. 1440. 1627 u. Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 271; C. **1905**. II. 538) Verss. an von ihnen selbst dargestellten Mn-Al-Cu-Legierungen, ohne den Vf. und die bereits vorliegenden quantitativen Messungen zu citieren. Irrtümlich werden deshalb mehrfach HADFIELD u. FLEMMING als Entdecker der magnetisierbaren Mn-Legierungen angesehen.

Bei weiteren Unterss. wurde inzwischen die wichtige Beobachtung gemacht, dafs gewisse Cu-reiche Mn-Al-Bronzen von relativ noch hoher Magnetisierbarkeit sich schmieden lassen. Die Schmiedestücke sind in W. abgelöscht fast unmagnetisch, werden aber beim Altern magnetisierbar. Hiermit ist ein Material gefunden, das sehr geeignet ist für das Studium der Umwandlungserscheinungen. Die von TAKE und P. ASTEROTH früher erhaltenen Messungen, sowie die Unterss. über die Magnetisierbarkeit von Manganantimon u. Manganarsen sollen später veröffentlicht werden. (Sitzungsber. d. Ges. zur Beförd. d. ges. Naturwissenschaften zu Marburg. Nr. **7**. 98—99. Nov. 1905. Dillenburg. Lab. d. Isabellenhütte, und Marburg, phys. Inst.; Sep. vom Vf.) BLOCH.

Organische Chemie.

A. Mailhe, *Über eine neue Darstellungsweise von Äthylenkohlenwasserstoffen.* Zusammenfassende Abhandlung über die von SABATIER u. dem Vf. angegebene, zu ungesättigten KW-stoffen führende Hydrierung der Halogenderivate gesättigter KW-stoffe mittels fein verteilter Metalle (Ni, Cu u. Co) oder wasserfreier Chloride zweiwertiger Metalle (Ni, Co, Cd, Fe, Pb, Ba), über die bereits C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 407; **141**. 238; C. **1904**. II. 720. 785; **1905**. II. 750 referiert ist. (Chem.-Ztg. **30**. 37—38. 17/1. Toulouse.) BLOCH.

Charles Moureu, *Molekulare Refraktion und Dispersion der Acetylenverbindungen.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 129). Nachzutragen sind folgende allgemeine Schlufsfolgerungen. Das Phenylacetylen und alle seine Derivate weisen eine beträchtlich gröfsere Zunahme der Mol.-Refr. auf, als die korrespondierenden aliphatischen Verbb. Die unmittelbare Nachbarschaft zweier Acetylenbindungen erhöht die Mol.-Refr. weit mehr, als diejenige der am stärksten elektronegativ wirkenden Gruppen. Die Nachbarschaft einer Äthylen- und einer Acetylenbindung

steigert die Molekularrefraktion gleichfalls bedeutend. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 35—40. 1/2.) DÜSTERBEHN.

A. W. K. de Jong, *Die Gegenwart von Quebrachit in dem Latex von Hevea brasiliensis.* Die alkoh. Lsg., die man bei Koagulierung der Latex von Hevea brasiliensis erhält, scheidet nach teilweisem Verdampfen auf dem Wasserbad Kristalle ab, F. 190—191°, mit 42,86, bezw. 43,09% C und 7,60, bezw. 7,84% H, sll. in A., Aceton und Ä., $[\alpha]_D^{28} = -80{,}2°$. Das Verhalten gegen HJ und die Anzahl Methylgruppen, nach ZEISEL bestimmt, spricht ebenso wie die physikalischen Konstanten dafür, daſs man es hier mit dem von TANRET (C. r. d. l'Acad. des sciences **109**. 908; C. **90**. I. 157) näher untersuchten Quebrachit, $C_6H_{11}O_5 \cdot OCH_3$, zu tun hat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 48—49. Sept. 1905. Buitenzorg.) LEIMBACH.

P. Lemoult, *Über einige Derivate der fünfbasischen Phosphorsäure $P(OH)_5$.* Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 60—66. 5/2. — C. **1904**. II. 763.) DÜSTERBEHN.

A. P. N. Franchimont und **H. Friedmann**, *Die Amide der α- und β-Aminopropionsäuren. α-Aminopropionsäuremethylester*, $C_4H_9O_2N$, wird aus 50 g Chlorhydrat der S. nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 436 u. 442; C. **1901**. I. 679) mit 20—27 g Ausbeute gewonnen. Farblose Fl., Kp_{15}. 38—41°, $D^{18,5}_4$. 1,0309. Löst sich mit alkal. Rk. in W. Zers. sich nach einigen Tagen unter B. von Alaninanhydrid, ebenso bei 24-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180°. — Das *α-Aminopropionamid*, $C_3H_8ON_2$, erhält man aus diesem Ester, wenn man 15 g in 80 ccm bei 0° mit NH_3 gesättigtem CH_3OH 2—3 Tage aufbewahrt, den A. durch Verdampfen im Vakuum vertreibt und den öligen Rückstand mehrfach in CH_3OH löst und mit Ä. wieder fällt. F. 62°, Mol.-Gew. 85 und 86. Mit alkal. Rk. ll. in W., CH_3OH und C_2H_5OH, wl. in Ä. und Bzl. Hygroskopisch; schwach riechend. Bei 175° zers. es sich unter NH_3-Entw. und B. des Alaninanhydrids. — *α-Aminopropionamidchlorhydrat*, $C_3H_9ClON_2$, F. 170°, ll. in W., wl. in absol. A., nicht hygroskopisch. — *Chloroplatinat*, $C_6H_{18}Cl_6O_2N_4Pt$, ll. in W., wl. in absol. A., groſse, rote Kristalle, die sich bei 208—209° zers. — *Pikrat*, $C_9H_{11}O_9N_5$, groſse, gelbe Nadeln, F. 199,5°.

β-Aminopropionsäure wurde nach HOOGEWERFF und VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **10**. 4) und LENGFELD und STIEGLITZ (Amer. Chem. J. **15**. 508; C. **93**. II. 567) aus *Succinimid* dargestellt, das Vf. erhielt, wenn er Bernsteinsäure in einem langsamen, trockenen NH_3-Strome so lange, als W. überging, auf 200° erhitzte. Schlieſslich destilliert man das Succinimid selbst und erhält es sehr rein mit F. 125,5° bei einer Ausbeute von 22 g aus 30 g S. Die β-Aminopropionsäure wird in das bei 95° schm. Chlorhydrat ihres Methylesters verwandelt und dieses durch Behandlung mit Ag-Oxyd unter Ä. und Sodalsg. in den *β-Aminopropionsäuremethylester* verwandelt, Kp_{15}. 58°, D^{16}_4. 1,03464. L. in W., zers. es sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Kristallen. — *β-Aminopropionamid*, $C_3H_8ON_2$. B. entsprechend der α-Verb. aus dem Methylester. Nadeln, F. 41°, sehr zerflieſslich, ll. in W., CH_3OH und C_2H_5OH, wl. in Ä., geruchlos, zieht CO_2 aus der Luft an, entwickelt bei 100° NH_3 und verwandelt sich in eine fast farblose, in Bzl. unl. klebrige M., vielleicht ein Polymeres des Akrylsäureamids. — *Chlorhydrat*, $C_3H_9ClON_2$, F. 149°, sll. in W., wl. in absol. A., nicht hygroskopisch. — *Chloroplatinat*, $C_6H_{18}Cl_6O_2N_4Pt$, ll. in W., wl. in A., hellorangegelbe Prismen, die sich bei 213° zers. — *Pikrat*, $C_9H_{11}O_9N_5$. Aus alkoh. Lsg. zuerst ölig, dann gelbe, glänzende Nadeln, F. 156°, ll. in W., swl. selbst in w. A.

Die von BAUMSTARK (LIEBIGs Ann. **173**. 342; C. **74**. 775) aus Urin isolierten

Kristalle sind danach nicht mehr als Aminopropionsäureamide anzusehen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 75—81. Leiden. Lab. de chimie org. de l'Univ.) LEIMBACH.

Giacomo Ponzio, *Über einige neue Säuren der Ölsäurereihe. III. Mitteilung. Derivate der 2,3-Ölsäure.* Die Ausbeute an 2,3-Ölsäure, F. 59° (Gaz. chim. ital. **34**. II. 77; C. **1904**. II. 693) beträgt 21 g aus 100 g Stearinsäure. Mit Br geht die Ölsäure, auch ohne Lösungsmittel, beim mehrtägigen Stehen in die *2,3-Dibromstearinsäure*, F. 72°, über. Mit HBr, besonders beim Erhitzen in Eg.-Lsg. im Einschmelzrohr bei 100°, liefert die Ölsäure die *β-Bromstearinsäure*, $CH_3(CH_2)_{14}CHBrCH_2COOH$, aus PAe. weiſse Blättchen, F. 54°, die beim Erhitzen mit alkoh. KOH am Rückflufskühler neben etwas 2,3-Ölsäure die *β-Oxystearinsäure*, $CH_3(CH_2)_{14}CHOHCH_2COOH$, aus Chlf. weiſse Blättchen, F. 89°, sl. in w. A. u. in Chlf., swl. in PAe., l. in Ä., bildet. Na-Salz, $C_{18}H_{35}O_3Na$. B. Durch Neutralisation der Säure mit wasserfreiem Na_2CO_3. Aus A. weiſse Prismen, l. in W. Die von FRÉMY (Ann. Chim. Phys. [2] **65**. 113) sowie von C. u. A. SAYTZEFF (J. f. pr. Chem. [2] **35**. 384) beschriebene *β*-Oxysäure muſs das Hydroxyl in anderer Stellung enthalten. Ebenso steht es mit der von den letztgenannten Forschern beschriebenen Dioxystearinsäure (vergl. J. f. pr. Chem. [2] **37**. 275). Denn die aus der verd. KOH-Lsg. der 2,3-Ölsäure mittels der theoretischen Menge 1%ig. $KMnO_4$ bei 0° erhaltene *2,3-Dioxystearinsäure*, $CH_3(CH_2)_{14}CHOHCHOHCO_2H$, kristallisiert aus Äthylacetat in Prismen, F. 126°, l. in den meisten organischen Solvenzien u. in der Wärme auch etwas in W. Bei der Oxydation der 2,3-Ölsäure mit der doppelten Menge $KMnO_4$ ohne Kühlung entsteht *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$, F. 60°. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 569—72. 5/2. 1906. [Juni 1905.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

J. Habermann, *Über das Vorkommen der Milchsäure im Tausendgüldenkraut.* Vf. untersuchte das *Extractum centauri minoris* von E. MERCK, eine fast ganz feste, zähe, fadenziehende, dunkelgefärbte M., welche sich in h. W. zu einer dunkelbraunen, trüben Fl. löst; die wss. Lsg. färbt blaues Lakmuspapier deutlich rot. Durch Zusatz von 95%ig. A. konnte diese Lsg. in einen amorphen Rückstand u. ein goldgelb gefärbtes Filtrat geschieden werden; letzteres enthält das *Mg-Salz der Äthylidenmilchsäure*, $(C_3H_5O_3)_2Mg + 3H_2O$, prismatische Nädelchen; 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 30,3 Gewichtsteilen W., 1 Tl. des wasserhaltigen in 23,8 Tln. W.; danach sind die Angaben in Lehrbüchern richtig zu stellen. Das Salz zeigt groſse Neigung zur B. übersättigter Lsgg. Des von MÉHN entdeckten Erythrocentaurins konnte Vf. bisher nicht habhaft werden. (Chem.-Ztg. **30**. 40 bis 41. 17/1.) BLOCH.

Carl Coutelle, *Studie über die Bildung des Natriumdicarboxylglutakonsäureesters aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Chloroform.* (Mitgeteilt von **Max Guthzeit**.) Die in dem Gemisch von Natriumalkoholat, Natriummalonester und Chlf. bei der Synthese von Natriumdicarboxylglutakonsäureester (vgl. CONRAD und GUTHZEIT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2841; LIEBIGS Ann. **222**. 29) in alkoh. Lsg. verlaufenden Rkk. sind nach Vf. die folgenden: 1. Die Reaktion zwischen Mononatriummalonester und Chloroform; sie führt zur B. von *Natriumdicarboxylglutakonsäureester*, *Isobutanhexacarbonsäureester*, der zum Teil durch das vorhandene Natriumalkoholat, bezw. den Natriummalonester in die Natriumverb. oder in ein Gemisch der möglichen Na-Verbb. verwandelt wird, freiem *Malonsäureester* und von NaCl. Der in Freiheit gesetzte Malonester kann durch das vorhandene Natriumalkoholat nicht wieder in Natriummalonester verwandelt werden, weil dies nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande möglich ist, und ferner infolge Nebenrkk. die Konzentration des Natriumalkoholats bald bis auf Null herab-

sinkt. — 2. Die Reaktion zwischen Natriumalkoholat und Chloroform: sie führt zur B. von *Orthoameisensäureester* und NaCl; ferner entstehen infolge von Nebenrkk. *CO* und *Äther* und durch Verseifung des Orthoesters *Natriumformiat*. — 3. Die Reaktion zwischen Natriumalkoholat und Malonester: sie führt zur B. von malonsaurem Natrium und Mononatriummalonester. Die schlechte Ausbeute an Natriumdicarboxylglutakonsäureester erklärt sich vor allem daraus, daß ca. 28% des Malonesters verseift werden und ca. 15%, wie gezeigt, überhaupt nicht in Rk. treten. Zur B. des Isobutanesters sind etwa 11% Malonester und etwa 8% Na erforderlich, während die Rk. nach 2. ca. 18% des Na beansprucht. Mannigfache Verss., die Ausbeuten zu verbessern, waren erfolglos, so daß die ursprüngliche Darstellungsmethode und auch Arbeitsweise beizubehalten ist, da sie von den überhaupt entstehenden 46% der Verb. 41% rein zu gewinnen gestattet. Bei der Verarbeitung von 100 g Malonester erhielt Vf. 50,3 g Natriumdicarboxylglutakonsäureäthylester, 32,6 g Natriummalonat, 10,06 g Natriumisobutanester = 7,4 g freiem Ester, 3,99 g freien Isobutanester, 0,18 g CO und 0,66 g Orthoameisensäureester; über 13 g Malonester blieben unverändert. Bei der Gewinnung der in den Mutterlaugen enthaltenen Substanzen wird man zweckmäßig den A. im Vakuum abdestillieren. Der in den Mutterlaugen vorhandene *Isobutanhexacarbonsäureester*, $C_{22}H_{34}O_{12}$, gelbes Öl, Kp_{12-20}. 220—250°, Kp_{12}. 235° unter nur geringer Zers., färbt sich, mit alkoh. Natriumäthylatlsg. versetzt, dunkelrot, entfärbt, mit 6%ig. Na_2CO_3-Lsg. übergossen, sofort verd. $KMnO_4$ und entwickelt mit Br in CS_2-Lsg. alsbald HBr. HCl verseift zu einer nur schwer zu reinigenden *Säure*, F. ca. 95°, unter CO_2-Abspaltung, deren Ba-Salz, aus der wss. Lsg. durch Zusatz von A. gewonnen, der Zus. eines Ba-Salzes der *Isobutantricarbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_{12}Ba_3 + 4H_2O$, entsprach. Der aus der rohen S. in methylalkoh. Lsg. durch Einleiten von HCl-Gas erhaltene *Ester*, Kp_{23}. 180—185°, als farblose Fl., zeigt nach Analyse und Molekulargewichtsbest. (kryoskopisch in Bzl. gef. 218—226, ber. 232,16) die Zus. des *Isobutantricarbonsäuremethylesters*, $[CH_2(COOCH_3)]_2CHCH_2COOCH_3$. Ein weiterer Beweis für die Isobutanformel ergibt sich aus der Spaltung des Isobutanhexacarbonsäureesters durch Alkalien, besonders $Ba(OH)_2$, in *Malonsäure* und wenig *Ameisensäure*. Diese für eine gesättigte Kette bemerkenswerte Spaltung steht in Analogie mit dem von BOTTOMLEY und PERKIN JUN. (J. Chem. Soc. London **77**. 294; C. **1900**. I. 802) beobachteten Zerfall des *ω_2-β_2-ω_2'-Pentahexacarbonsäureesters* und mit der von ENGELMANN und GUTHZEIT (J. f. pr. Chem. [2] **66**. 120; C. **1902**. II. 732) beobachteten B. von Tricarballylsäure aus Pentanhexacarbonsäureester, bezw. aus Dicarboxylglutarsäureester. Auch beim 7-stdg. Erhitzen des Isobutanesters mit Anilin auf 150° entsteht anscheinend ein *Pentaanilid* der Formel $(C_6H_5NHCO)_2CH \cdot CH[CH(CONHC_6H_5)_2]CH(CONHC_6H_5)COOC_2H_5$, F. der bei 100° getrockneten Substanz 246—247°, neben *Malonsäureanilid*, welch letzteres, außer durch die Analyse, noch durch eine ebullioskopische Molekulargewichtsbest. in Eg. (gef. 232—258, ber. für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ 254,22) identifiziert wurde. In den Mutterlaugen findet sich anscheinend eine Na-Verb. des Isobutanhexacarbonsäureesters, da das aus dieser Verb. gewonnene Öl sich gegen Br, $KMnO_4$, Na_2CO_3 wie dieser Ester verhielt, und die durch saure Verseifung des Öles gewonnene S. der aus dem Isobutanester erhaltenen entsprach.

Bei den Verss. zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Reaktionsprodukte ergab sich folgendes: *Ameisensäure* läßt sich nach der Methode von LIEBEN (Monatshefte f. Chemie **14**. 753) mit größter Genauigkeit bestimmen, wenn man dafür sorgt, daß die Konzentration des Quecksilberchlorids 48% und die der Ameisensäure 0,025—0,1% beträgt. Besonders bei Ggw. von 0,1% ist diese Methode ebenso genau wie die schärfsten anorganisch-analytischen Methoden. Sie ist auch bei Ggw. von selbst 70% NaCl ohne weiteres anwendbar. Bei Ggw. von

Malonsäure muſs eine Trennung der beiden SS. vorangehen, da auch malonsaure Salze beim Erwärmen mit $HgCl_2$-Lsg. ein unl. weiſses Hg-Salz geben. Die Trennung kann erfolgen erstens durch Abscheidung der Malonsäure als malonsaures Barium (s. u.) und zweitens durch Übertreiben der Ameisensäure im Wasserdampfstrom in dem von FRESENIUS (Z. f. anal. Ch. **14**. 172) zur Best. der Essigsäure angegebenen App. nach Ansäuern des Salzgemisches mit überschüssiger Phosphorsäure. Malonsäure ist als solche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Im Destillat findet sich Essigsäure, doch sind die Resultate sehr gut. Bei Ggw. von Dicarboxylglutakonsäureester muſs man eine seiner Löslichkeit in W. entsprechende Korrektur anbringen, und zwar sind für je 100 ccm an Ester gesättigter, bezw. zu sättigender Fl. 0,0551 g (Mittel aus 3 Verss.) von dem gebildeten $HgCl_2$ abzuziehen. Die Resultate sind zufriedenstellend, wenn das Sättigen der Fl. mit $BaCO_3$ in der Kälte geschieht. In der Wärme wird die Menge des durch den Dicarboxylglutakonsäureester hervorgerufenen Nd. bedeutend gröſser und anscheinend auch schwankend. — Die von LEYS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 472) angegebene Methode zur Best. der Ameisensäure ergab keine irgend wie befriedigenden Resultate.

Malonsäure läſst sich durch ihr Ba-Salz bestimmen, wenn man anstatt W. 60%ig. A. als Lösungsmittel benutzt und ihm die Zus. $C_3H_2O_4Ba \cdot {}^5/_6H_2O$ statt $C_3H_2O_4Ba \cdot H_2O$ zu Grunde legt. Kleine Mengen reinen, bei genau 100° bis zu konstantem Gewicht getrockneten Ba-Salzes ergaben genau den entsprechenden Ba-Gehalt. Bei weiterem Erhitzen bis auf 150° nimmt das Bariummalonat, entgegen den Angaben von PINNER und BISCHOFF (LIEBIGs Ann. **179**. 94), beträchtlich an Gewicht ab. Auch die Formel von GUTHZEIT und BOLAM (J. f. pr. Chem. [2] **54**. 363) ist in der angegebenen Weise zu berichtigen. — Ameisensaures Barium ist in 60%ig. A. genügend l., um die Genauigkeit der Best. nicht zu beeinflussen, ebensowenig stört die Ggw. von NaCl bis 70%. — Bei Ggw. von Natriumdicarboxylglutakonsäureester mischt sich dem Bariummalonat das Ba-Salz des Esters bei. Man bestimmt daher zunächst die Summe der Ba-Salze, darauf die in ihnen enthaltene Menge Ba und findet durch Rechnung die Menge der Malonsäure. (Vgl. Vf., Inaug.-Diss. Leipzig **1903**.) Das Ba-Salz des Dicarboxylglutakonsäureesters, $(C_{15}H_{21}O_8)_2Ba$, kann, ebenso wie das Na-Salz, bei 100° getrocknet werden.

Natriumdicarboxylglutakonsäureester läſst sich mittels seines Ba-Salzes nicht bestimmen, da es nicht unl. genug ist. Geeignete Titrationsmethoden, die auch bei Ggw. von Malonsäure brauchbare Resultate ergaben, lieſsen sich nicht auffinden. Ganz reiner Natriumdicarboxylglutakonsäureester kann durch Zusatz von $^1/_{10}$-n. HCl bis zur völligen Entfärbung oder auch durch Verwendung von Jodeosin als Indikator bestimmt werden. Bei Rücktitration von SS. mittels CO_2 analog der gasvolumetrischen Rücktitration von ULSCH (Chem.-Ztg. **23**. 624; C. **99**. II. 537) empfiehlt sich, statt Na_2CO_3 $CaCO_3$ zu verwenden, da eine wss. Na_2CO_3-Lsg. beim Kochen durch Durchleiten von Luft CO_2 entweichen läſst. Aber auch auf diesem Wege wird zuviel CO_2 erhalten, da der Dicarboxylglutakonsäureester zum Teil verseift und die Malonsäure beim Erhitzen in wss. Lsg. zum Teil in CO_2 und Essigsäure zers. wird. Auch der Vers., den in Freiheit gesetzten Dicarboxylglutakonsäureester der wss. Fl. durch ein indifferentes Lösungsmittel, wie CS_2 etc., zu entziehen, scheiterte, so daſs die Menge des Natriumdicarboxylglutakonsäureesters aus der Differenz bestimmt werden muſste. — **Chloroform** läſst sich durch Erhitzen mit alkoh. KOH entgegen den Angaben von DE SAINT-MARTIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 492; Z. f. anal. Ch. **30**. 497) vollständig zersetzen. Die durch Chlorbest. erhaltenen Resultate sind vollkommen genau. Die bei der Verseifung von Chlf. gebildete *Ameisensäure* läſst sich nach der Methode von LIEBEN nicht bestimmen, da die beim Erhitzen von A. mit KOH entstehenden aldehydharzartigen Prodd. mit Wasserdämpfen flüchtig sind und $HgCl_2$ reduzieren. Eine direkte

Best. des etwa gebildeten *Orthoameisenesters* war daher nicht möglich. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 49—100. 18/1. Leipzig. Chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

H. D. Dakin, *Oxydation von Aminosäuren mit der Produktion von biologisch wichtigen Substanzen.* Vf. hat Glykokoll, Leucin und Alanin bei gewöhnlicher Temperatur mittels H_2O_2 bei Ggw. von Eisensulfat als Katalysator der Oxydation unterworfen. Neben NH_3 und CO_2 konnte so aus *Glykokoll* Glyoxylsäure u. Formaldehyd, aus *Alanin* Acetaldehyd und Essigsäure, aber keine Brenztraubensäure, aus *Leucin* Isovaleraldehyd u. Isovaleriansäure gewonnen werden. Die Gewinnung von Prodd. wie NH_3 u. CO_2, die analog der B. bei Fermentwrkgg. aus den Aminosäuren entstehen, u. der sehr reaktionsfähigen Aldehyde, die im Organismus weitere Umwandlungen (etwa in Kohlehydrate) erleiden, ist für das Studium des Mechanismus dieser Umwandlung von Interesse.

Experimentelles. 1 g Alanin wird mit der berechneten Menge mit Na_2CO_3 genau neutralisierter H_2O_2 versetzt, wenige Milligramme Eisensulfat zugegeben und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach einigen Minuten erwärmt sich die Lsg. ein wenig, schwache CO_2-Entw., wie auch immer stärker werdender Geruch von Acetaldehyd treten auf. Nach dem Stehen über Nacht wird die Lsg. destilliert. Das erste Destillat enthält Acetaldehyd, nachgewiesen an den typischen Rkk., sowie an der B. von Äthylidenphenylhydrazin (F. 66°). Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Aldehyds wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert u. wieder destilliert. Das Destillat enthielt neben Acetaldehyd etwa 0,06 g Essigsäure. — Bei der auf gleichem Wege ausgeführten Oxydation des Glykokolls konnten Ameisensäure und grofse Mengen von Glyoxylsäure (identifiziert durch das Hydrazon und durch die Tryptophanrk.) isoliert werden. Die Menge des Formaldehyds (nachgewiesen mit TOLLENSschem Reagens, nach der LEBBINschen Methode und nach der Farbrk. mit konz. H_2SO_4, Resorcin u. Pyrogallol) war gering. Der alkal. gemachte Destillationsrückstand, wieder destilliert, lieferte grofse Mengen von NH_3. — Möglicherweise entstehen bei der Oxydation auch Oximidoessigsäure und Formaldoxim in geringer Menge. — Leucin wird von H_2O_2 sehr schnell angegriffen, unter lebhafter Entw. von CO_2 und starkem Geruch nach Isovaleraldehyd. Bei der Dest. wurde neben Isovaleraldehyd eine flüchtige, die Jodoformrk. gebende Substanz in geringer Menge, die erst untersucht wird, erhalten. Der Rückstand, angesäuert u. wieder destilliert, lieferte Isovaleriansäure. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 171—76. Januar 1906. [20/10. 1905.] Lab. des Dr. HERTER.) RONA.

L. Barthe, *Einwirkung von Äthylenbromid auf die Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters.* (Vgl. CARPENTER und PERKIN, J. Chem. Soc. London **75**. 921; C. **99**. II. 824.) Zur Darst. von *Cyantrimethylencarbonsäureäthylester.* $C_7H_9O_2N = <(CH_2)_2>C(CN)\cdot COOC_2H_5$, erhitzte Vf. eine Lsg. von 6,9 g Na in 400 g absol. A. mit 33,90 g Cyanessigester u. 28,20 g Äthylenbromid 20—30 Stunden am Rückflufskühler auf sd. Wasserbade oder im Sandbade, destillierte den A. ab, versetzte den Rückstand nach dem Erkalten mit W., gofs die wss. Fl. von dem sich abscheidenden rötlichen Öl ab, entzog ihr den Rest des Öles durch Ä. und fraktionierte das Öl im Vakuum. Farblose Fl., Kp_{30}. 137°. Die Ausbeute erreichte bei weitem nicht die von CARPENTER und PERKIN angegebenen 50%. Die Versa. zur Verseifung dieser Verb. mittels alkoh. Kalilauge verliefen resultatlos; bemerkenswert ist der leichte Zerfall des Mol. unter Abscheidung von Kohlenstoff beim Erhitzen mit Kalilauge oder HCl. Leitet man in die k. absol.-alkoh. Lsg. des Cyantrimethylencarbonsäureesters HCl ein, so erhält man *Trimethylendicarbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_4 = <(CH_2)_2>C(COOC_2H_5)_2$, farbloses Öl, Kp_{70}. 130°. Die Darst. der S. $<(CH_2)_2>C(CN)\cdot COOH$ gelang nach den Angaben von PERKIN nicht, dagegen

gelangte Vf. zum Ziel, als er 0,80 g Na in eine abgekühlte, absol.-alkoh. Lsg. von 20 g Cyantrimethylencarbonsäureester eintrug, den A. im Vakuum verdunstete, den Rückstand in W. aufnahm, die Lsg. in Ggw. von Helianthin neutralisierte und mit Ä. extrahierte. Das beim Verdunsten des Ä. zurückbleibende Öl schied im Laufe von Monaten Kristalle vom F. 140° ab. $(C_5H_4O_2N)_2Mg + H_2O$, stark hygroskopische Kristalle aus W.

Als Nebenprod. bei der Darst. des Cyantrimethylencarbonsäureesters erhielt Vf. schwach gelbliche Kristalle von der Zus. $C_9H_{12}O_2N_2$, F. 119°, l. in h. Alkalien unter NH_3-Entw., l. in k. rauchender HCl, A., Aceton, Chlf., weniger in Ä., wl. in CS_2, Bzl. und Eg., welche von CARPENTIER und PERKIN als α,δ-Dicyanvaleriansäureäthylester, $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, angesprochen worden sind. Durch Mischen dieser Kristalle mit wss. HCl und Verdunsten der Fl. im Vakuum erhielt Vf. Malonsäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 40—47. 5/2.) DÜSTERBEHN.

H. P. Barendrecht, *Enzymwirkung. II.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **49**. 456; C. **1904**. II. 1096.) Trägt man die Enzymwrkg. als Funktion der Anfangskonzentration des umzusetzenden Körpers auf, so ist die Wrkg. anfangs der Anfangskonzentration proportional, bei gröſseren Konzentrationen von ihr unabhängig. Vf. arbeitet in letzterem Gebiet. Er studiert die Umsetzung von *Milchzucker* durch Saccharomyces Kefir; die Reindarst. der Hefe wird ausführlich beschrieben. Die Spaltung des Milchzuckers ist keine monomolekulare Rk. Der Gleichgewichtspunkt scheint bei einer weit vorgeschrittenen Umsetzung zu liegen. Vf. stellt den Verlauf der Rk. nach seiner Strahlungstheorie dar. Die Spaltungsprodd. verzögern stärker als beim Rohrzucker. Das Enzym sendet zwei Arten von Strahlung aus; es besteht aus an eiweiſsartigen Körpern gebundener Galaktose und Glucose in lebendem, strahlendem Zustand. Die Glucosestrahlungen werden weniger absorbiert als die Galaktosestrahlungen. Eine Glucosestrahlung kann mehr Milchzucker invertieren als eine Galaktosestrahlung. Galaktosezusatz verzögert die Spaltung doppelt so stark als Glucose; ein Molekül Lävulose wirkt etwa so stark wie ein Molekül Galaktose und Glucose zusammen. Die Laktase kann, wenigstens im Verlauf einiger Stunden, keine Laktosesynthese bewirken. Auf Rohrzucker wirkt das Invertin der Milchzuckerhefe (strahlende Glucose und Galaktose) anders als das der gewöhnlichen Hefe (strahlende Glucose allein). Zusatz der Spaltungsprodd. zum Rohrzucker verzögert weit weniger wie beim gewöhnlichen Invertin. Bei der Inversion durch gewöhnliches Invertin verzögert Milchzuckerzusatz zum Rohrzucker die Spaltung kaum, was Vf. im Sinne seiner Strahlungshypothese interpretiert.

Unabhängig von jeder Hypothese ist der Befund, daſs bei den biosespaltenden Enzymen die fremden Hexosen die Rk. weit stärker verzögern als die Spaltungsprodd. (Z. f. physik. Ch. **54**. 367—75. 23/1. Delft. Lab. d. Ned. Gist- en Spir. Fabr.)
W. A. ROTH-Berlin.

G. Frerichs u. L. Hartwig, *Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der Cyanessigsäure.* Vff. stellten aus Harnstoff und Cyanessigestern Vertreter einer neuen Klasse cyklischer Harnstoffe von ausgesprochenem Säurecharakter dar. — Erhitzt man Harnstoff in groſsem Überschuſs mit Cyanessigsäureäthylester zum lebhaften Sieden, so entsteht unter Entw. von CO_2 und NH_3 das NH_4-Salz einer *Säure* $C_6H_8N_2O_3$, im folgenden kurz „*Äthylsäure*" genannt, die aus h. W. in fast weiſsen, langen Nadeln kristallisiert; F. 162° unter lebhafter Zers., zll. in h. W., A., Ä. und Essigester; in W. von 24° im Verhältnis 1 : 8333 l. In gleicher Weise wurde aus Harnstoff u. Cyanessigsäuremethylester eine *Säure von der Zus.* $C_5H_6N_2O_3 + 1^1/_2 H_2O$, kurz „*Methylsäure*" genannt, gewonnen; fast farblose Blättchen (aus h. W.), F. 116—117° unter Aufschäumen; auf 116° erhitzt, schmilzt die S. unter Abgabe ihres Kristallwassers; wasserfrei schmilzt sie erst bei

128° unter Zers.; etwas leichter l. als die Äthylsäure, auch in k. W. l. Beide SS. kann man sich entstanden denken durch Addition von 1 Mol. Cyanessigsäureäthyl-, bezw. -methylester an 1 Mol. Cyansäure, die durch Zers. des Harnstoffs entsteht. Von der isomeren Äthyl-, bezw. Methylbarbitursäure unterscheiden sie sich dadurch, daſs in ihnen die Gruppe COOR enthalten ist, wie durch Verseifen festgestellt wurde. Ihr wss. Lsgg. werden durch 1 Tropfen $FeCl_3$-Lsg. blutrot gefärbt (empfindlich), lassen sich mit NaOH und Phenolphtalein als Indikator glatt titrieren, zers. und lösen kohlensaure Salze wie $BaCO_3$, $CaCO_3$ etc., treten mit primären aromat. Aminen u. mit Alkaloiden zu Salzen zusammen, zersetzen in der Wärme Acetate und lösen zum Unterschiede von den Barbitursäuren metallisches Zn unter Freiwerden von H_2.

Salze der Äthylsäure: Kaliumsalz mit $2H_2O$, Kriställchen (aus A. auf Zusatz von Ä.), sll. in A. u. W., unl. in Ä. — Ammoniumsalz, Blättchen (aus A. auf Zusatz von Ä.), sll. in A. u. W., unl. in Ä. F. 187° unter lebhafter Zers. — Silbersalz, Pulver, unl. in W. und A., ll. in NH_3. — $(C_9H_7N_2O_3)_2Cu + 2H_2O$, grasgrüne Blättchen, l. in h. W., fast unl. in k. W., A. u. Ä. — Anilinsalz, schwach rötlich gefärbte Nadeln (aus h. W.), F. 144—145° unter Zers., ll. in W. u. A., wl. in Ä. — m-Toluidinsalz, Blättchen (aus h. W.), F. 143° unter Zers., ll. in W. u. A., unl. in Ä. — Strychninsalz, flache Nadeln, F. 188° unter Zers., ll. in W. u. A., wl. in Ä. — Salze der Methylsäure: Kaliumsalz, Nädelchen (aus h. A.), ll. in W. u. A., unl. in Ä. — Ammoniumsalz, ll. in W. u. A., unl. in Ä. — Kupfersalz, $(C_8H_9N_2O_3)_2Cu + {}^1/_2H_2O$, hellgrüne Blättchen, ll. in h. W., unl. in k. W., A. und Ä. — Anilinsalz, Blättchen, F. 120° (aus wenig W.), ll. in A., unl. in Ä. — m-Toluidinsalz, Nadeln (aus Ä.), F. 120—121° unter Zers., ll. in W. u. A., wl. in Ä. — Strychninsalz, flache Nadeln, F. 211° unter Zers., ll. in W. u. A., wl. in Ä.

Bezüglich der Konstitution der beiden SS. ist es am wahrscheinlichsten, daſs bei ihrer B. aus Cyanessigester und Cyansäure die letztere an die Cyangruppe des Esters addiert wird. Analog der B. von Harnstoffen aus Cyansäure u. Aminbasen kann man annehmen, daſs hier ein cyklischer Harnstoff entsteht, indem man den Cyanessigester als ein tertiäres Amin betrachtet, in welchem die 3 Wertigkeiten des N nicht durch drei einwertige Radikale, sondern zusammen durch das dreiwertige Radikal $\vdots C \cdot CH_2 \cdot COOR$ ersetzt sind, so daſs die Rk. nach der Gleichung:

$$OC\langle^{NH_2}_{NH_2} + N{\equiv}C \cdot CH_2 \cdot COOR = OC\langle^{N}_{NH}\rangle C \cdot CH_2 \cdot COOR + NH_3$$

stattfindet. Demgemäſs können die SS. aufgefaſst werden als Methinharnstoff, in welchem das H-Atom der CH-Gruppe durch den Rest $\cdot CH_2 \cdot COOR$ ersetzt ist, oder als Carbonsäureester eines Äthinharnstoffs, $OC\langle^{N}_{NH}\rangle C \cdot CH_3$, und zwar als Carboxymethyl-, bezw. -äthyläthinharnstoff, oder endlich als Harnstoffderivate von Monoalkylestern der Malonsäure. Sämtliche Auffassungen erklären gut den Säurecharakter der neuen Verbb.

Die Darst. eines Äthylderivats der Äthylsäure, um festzustellen, ob ihr Säurecharakter auf die NH- oder die CH_2-Gruppe zurückzuführen ist, mislang. — Eine partielle Verseifung der Äthylsäure durch alkoh. KOH derart, daſs nur C_2H_5OH abgespalten wird, fand beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht statt. Wurde jedoch der gröſste Teil des A. verdampft und der Rückstand auf dem Drahtnetz erhitzt, so entstand unter Entw. von NH_3 u. B. von kohlensaurem K hauptsächlich essigsaures K, indem sich bei der nunmehr vollständigen Verseifung der S. neben A., NH_3 u. CO_2 Malonsäure bildet, die in CO_2 u. Essigsäure zerfällt. — Die Einw. von Ammoniak auf die Äthylsäure im Schieſsrohr führte nicht zum Amid, sondern lieferte ebenfalls nur kohlen- u. essigsaures NH_4. Auch durch Erhitzen von Cyan-

acetamid mit Harnstoff konnte das Säureamid nicht erhalten werden. — Bei Einw. von 25%ig. HCl auf die Äthylsäure wurde sämtlicher N quantitativ in Form von NH_4Cl abgespalten. Beim vorsichtigen Erwärmen mit verd. HNO_3 schien sich ein Nitrokörper gebildet zu haben; beim weiteren Eindampfen der HNO_3-haltigen Lsg. hinterblieb jedoch salpeter- und oxalsaures NH_4. — Mit Benzaldehyd, Formaldehyd und NH_2OH liefs sich die Äthylsäure nicht kondensieren. — Beim Versetzen einer wss. Lsg. der Äthyl- und der Methylsäure, bezw. ihrer K-Salze mit Bromwasser konnten zwar analysenreine Br-Verbb. nicht isoliert werden, doch liefs sich feststellen, entweder 2 Atome Br addiert werden oder 1 Bromatom für das H-Atom der NH-Gruppe eintritt. Da diese Verbb. aus KJ Jod freimachten, so wurde bei der titrimetrischen Best. des Br mit $Na_2S_2O_7$ dessen gesamte ursprüngliche Menge wiedergefunden.

Die Einw. von überschüssigem Anilin auf die Äthylsäure oder ihre alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade führte stets nur zum Anilinsalz. Beim Erhitzen der S. mit Anilin bis zum Kp. des letzteren fand unter Entw. von NH_3 eine lebhafte Rk. statt. Wurde das Reaktionsprod. mit HCl-haltigem W. behandelt, so entstand eine kristallinische Abscheidung, die sich durch fraktionierte Kristallisation in 3 Teile (FF. etwa 165, 190 und 230°) zerlegen liefs, ohne dafs eine vollständige Trennung möglich war. Wurde jedoch das mit HCl-haltigem W. behandelte Prod. mit 10%ig. NH_3 erwärmt, so blieb ein Teil davon ungel., der sich als *s-Diphenylharnstoff*, F. 235° (aus A.), erwies, während sich aus der ammoniakal. Lsg. auf Zusatz von HCl eine zweibasische S., $C_{30}H_{24}N_6O_3$, F. 195° (aus A.), ausschied. Die bei 165° schm. Verb., wahrscheinlich *Diphenylbiuret*, wurde jedoch nur in sehr geringer Menge erhalten. Sie fand sich bei dem Diphenylharnstoff u. war erheblich leichter l. in A. als dieser. Der s-Diphenylharnstoff entsteht wahrscheinlich dadurch, dafs aus der Äthylsäure Cyansäure abgespalten wird und diese mit dem Anilin reagiert. Es mufs demnach im Molekül der Äthylsäure noch der Komplex der Cyansäure vorhanden sein.

Die zweibasische S. $C_{30}H_{24}N_6O_3$, auch „*Anilinverb.*“ genannt, weifse Blättchen, ll. in A., Eg., NH_3 u. Alkali, unl. in W., gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine intensive Rotfärbung u. unterscheidet sich dadurch von dem äufserlich u. im F. ihr völlig gleichen Cyanacetanilid, welches sich durch Einw. des Anilins auf Cyanessigester eventuell hätte bilden können. Die sauren Eigenschaften dieser S. sind nicht so scharf ausgeprägt als die der Äthylsäure; immerhin läfst sie sich ebenfalls mit Phenolphtalein als Indikator sehr gut titrieren. — Die in verschiedenen Lösungsmitteln sll. Alkalisalze der Anilinverb. lassen sich eigentümlicherweise mit Äther aus wss. Lsgg. ausschütteln: Natriumsalz, farblose M., l. in A. u. Ä., neutral reagierend. — Kaliumsalz, Blättchen (aus W.) — Silbersalz, unl. in W., A. u. Ä., ll. in wss. NH_3. — Die beiden Metallatome dieser Salze sind durch Alkylreste ersetzbar: *Äthylverb.*, $C_{30}H_{22}(C_2H_5)_2N_6O_3$, Nadeln, F. 158° (aus A.), sll. in h. A. u. in Ä., unl. in W. u. verd. NH_3. — *Benzylverb.*, $C_{30}H_{22}(C_7H_7)_2N_6O_3$, Nadeln, F. 215° unter Zers., sll. in Eg. u. h. A., so gut wie unl. in k. A., Ä., W., NH_3 und verd. Alkalien.

Beim Erhitzen der Äthylsäure mit p-Toluidin auf dem Wasserbade wurde ebenfalls nur das Toluidinsalz gebildet, während über freier Flamme eine energische Rk. u. starke NH_3-Entw. eintrat. Behandelte man die alkoh. Lsg. des entstandenen Rk.-Prod. mit HCl-haltigem W., so entstand ein grauweifses, kristallines Pulver, bei dessen Extraktion mit h. A. und etwas Eg. ein Teil ungel. blieb, der aus Eg. in Blättchen, F. 221°, wl. in A., unl. in W. erhalten wurde, während aus dem gel. Teil *Di-p-tolylharnstoff*, F. 263°, und *p-Tolylharnstoff*, F. 173°, gewonnen wurden, die aus Toluidin und der aus der Äthylsäure abgespaltenen Cyansäure entstanden waren. — Wurde jedoch das durch HCl-haltiges W. erhaltene Pulver mit h. konz. NH_3 behandelt, so blieb ein Teil ungel., aus welchem wieder Di-p- u. p-Tolylharnstoff

erhalten wurden, während aus der ammoniakal. Lsg. durch HCl derselbe Stoff vom F. 221° abgeschieden wurde, wie oben. Diese *p-Toluidinverb.*, $C_{33}H_{30}N_6O_3$, gab in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ gleichfalls eine Rotfärbung.

Bei der Einw. von m-Toluidin auf die Äthylsäure bildete sich auf dem Wasserbade nur das m-Toluidinsalz. Erst beim Erhitzen auf ca. 190° trat eine tiefergehende Rk. unter Entw. von NH_3 ein. Wurde der durch Behandeln des Rk.-Prod. mit HCl-haltigem W. entstandene grauweifse Nd. mit w. 10%ig. NH_3-Lsg. extrahiert, so konnten aus dem unl. Teil *Di-m-tolylharnstoff*, F. 216°, und *m-Tolylharnstoff*, F. 142°, gewonnen werden. Aus der ammoniakal. Lsg. wurden durch konz. HCl u. Umkristallisieren aus A. Blättchen der *m-Toluidinverb.*, $C_{33}H_{30}N_6O_3$, erhalten; F. 186°, ll. in h. A. u. Eg., verd. Alkalien u. NH_3, unl. in W. $FeCl_3$ gibt die Rotfärbung.

Die Einw. von m-Chloranilin auf die Äthylsäure verlief in analoger Weise wie die von Anilin. Der aus dem mit HCl behandelten Rk.-Prod. erhaltene, in NH_3 unl., geringe Nd. enthielt wahrscheinlich *Di-m-* oder *m-Chlorphenylharnstoff*, die aber nicht isoliert werden konnten. Aus der ammoniakal. Lsg. wurde jedoch mit HCl eine *m-Chloranilinverb.*, $C_{39}H_{21}Cl_3N_6O_3$, als mikrokristallines, in allen Lösungsmitteln swl. Pulver, F. 217°, erhalten. — *Benzylderivat*, $C_{60}H_{19}Cl_3(C_7H_7)_2N_6O_3$, lockere Nadeln, F. 186—188° (aus Eg.), wl. in A. u. Eg., unl. in W., NH_3 u. verd. Alkalien.

Auch die Einw. von m-Bromanilin auf die Äthylsäure und die Behandlung des Rk.-Prod. fand wie oben statt. Als in NH_3 unl. blieb ein Rückstand, der wahrscheinlich ein Gemisch von *Di-m-* u. *m-Bromphenylharnstoff* war, während aus der ammoniakal. Lsg. durch HCl ein mikrokristallines Pulver gewonnen wurde, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht charakterisiert werden konnte und deshalb in sein *Benzylderivat*, $C_{60}H_{19}Br_3(C_7H_7)_3N_6O_3$, übergeführt wurde; Nadeln, F. 185—187° (aus Eg.), wl. in A. u. Eg., unl. in W., NH_3 und verd. Alkalien.

Bezüglich der Konstitution der bei der Einw. der primären Amine auf die Äthylsäure erhaltenen Verbb. steht nur fest, dafs sie 3 Anilin-, Toluidin- etc. -Reste enthalten. Die Alkylgruppe der Äthylsäure ist in ihnen nicht mehr vorhanden, da bei der Einw. von Anilin auf die Methylsäure ebenfalls *Diphenylharnstoff* u. die *Verb.* $C_{30}H_{24}N_6O_3$ entstanden. Wahrscheinlich findet die Einw. von Anilin etc. auf die Carboxyalkylgruppen der Äthyl-, bezw. Methylsäure statt unter Abspaltung der betr. Alkohole u. unter B. der Anilide. Es wurde daher versucht, die Verb. $C_{30}H_{24}N_6O_3$ durch Alkali zu verseifen, um die eingetretenen Anilinreste wieder abzuspalten u. so zu einfacheren, vielleicht bekannten Verbb. zu gelangen. Es trat jedoch vollständige Zers. in Anilin und NH_3 ein. Bei der Verseifung durch konz. HCl entstanden ausschliefslich salzsaures Anilin u. NH_4Cl. Bei der B. der Verb. $C_{30}H_{24}N_6O_3$ reagieren anscheinend 3 Mol. Anilin mit 4 Mol. der Äthylsäure, wobei aus letzterer aufser CNOH u. OC_2H_5 wahrscheinlich auch N in Form von NH_3 abgespalten wird.

Bei der Einw. von Methylanilin auf die Äthylsäure entstand in lebhafter Rk. das Ammoniumsalz dieser S., dessen B. man dadurch erklären kann, dafs bei einem Teile der S. wieder CONH abgespalten wird u. letztere sich an überschüssiges Methylanilin zu Methylphenylharnstoff addiert. Durch weitere Einw. von Methylanilin auf den Methylphenylharnstoff entsteht Dimethyldiphenylharnstoff, der allerdings nicht isoliert werden konnte, und NH_3. Letzteres gibt mit der noch unzers. S. deren NH_4-Salz und schützt sie dadurch vor weiterer Umwandlung. Tatsächlich wird stets nur die Hälfte der vorhandenen S. in das NH_4-Salz verwandelt. Aufser dem letzteren wurde die der Toluidinverb. isomere *Methylanilinverbindung*, $C_{33}H_{30}N_6O_3$, isoliert; gelbliche, derbe, rhombische Kristalle (aus W.), F. 175° unter Zers., ll. in A. u. Ä., sll. in NH_3 u. verd. Alkalien. $FeCl_3$ rief in der alkoh. Lsg. Rotfärbung hervor. Bei Einw. von Methylanilin auf die Methylsäure wurde ebenfalls die bei 175° schm. Verb. gewonnen, wobei sich anfangs auch das NH_4-Salz der S. ausschied.

Bei der Einw. von Äthyl- und Benzylanilin auf die Äthylsäure gelang es

nur, das NH_4-Salz der S. zu isolieren, während statt saurer Prodd. nur harzartige MM. erhalten wurden. Jedoch trat eine starke Rk. ein, als die S. mit überschüssigem Benzylalkohol erwärmt wurde, wobei die *Benzylsäure*, $C_{11}H_{10}N_2O_2$, gewonnen wurde; farblose Oktaeder (aus 10%ig. A.), bezw. breite, flache, dentritische Kristallkomplexe, F. 148° unter Zers.; in ihren chemischen u. physikalischen Eigenschaften vollkommen der Äthyl- u. Methylsäure gleichend. Daneben entstand (jedoch immer nur bei Zusatz von Na_2CO_3) eine bei 267° schm. *Verb.*, $C_{17}H_{12}NO_5$, flache, weiße Nadeln, ll. in A. u. h. W., wl. in Ä. Sie vermochte Carbonate nicht zu zersetzen, wurde auch von verd. Alkalien in der Kälte nicht angegriffen, gab jedoch mit $FeCl_3$ eine *Eisenverb.*, die aus verd. A. in Form schwarzvioletter Prismen kristallisierte. Die Verb. $C_{17}H_{12}NO_5$ enthält die Gruppe OC_2H_5 nicht mehr, da bei Einw. von Benzylalkohol auf die Methylsäure die gleichen Verbb. wie mit der Äthylsäure erhalten wurden.

Beim Erhitzen der Äthylsäure über den F. bildeten sich zuerst alkal. (NH_3), dann sauer reagierende Dämpfe, Cyanessigester u. A., während die zurückbleibende M. einen in Alkalien und NH_3 ll., sonst unl. Stoff bildete, der nach der Reinigung in gelblichweißen, mikroskop. kleinen Kriställchen von der Zus. $C_6H_7N_3O_4$ ohne bestimmten F. erhalten wurde. Die Zers. der Äthylsäure scheint sehr kompliziert zu verlaufen. Durch Zusammenschmelzen der Verb. $C_6H_7N_3O_4$ mit Anilin konnte keine der früher erhaltenen Verbb. gewonnen werden. Bei der Einw. von Br entstand Bromoform u. Bromammonium sowie wahrscheinlich CO_2.

Um auch noch andere, die Gruppe $OC<\overset{N}{\underset{NH}{=}}>C-$ enthaltende Verbb. zu gewinnen, wurde freie Cyanessigsäure mit Harnstoff zusammengeschmolzen u. aus der wss. Lsg. der Schmelze *Cyanacetylharnstoff*, $NH_2 \cdot OC \cdot NH \cdot COCH_2 \cdot CN$, F. 200—210°, isoliert. Die von FORMÁNEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3419) hierbei erhaltene Harnsäure bildete sich erst bei längerem Erhitzen der Schmelze, indem Wasserstoff austritt und Ringbildung stattfindet.

In gleicher Weise könnte bei der Einw. von Harnstoff auf Cyanessigester statt des Viererringes (III.) ein Fünferring (I. oder II.) entstehen, während (IV.) die Rk.

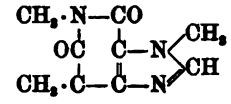
I. $\begin{matrix} N{=}CH{-}CH\cdot COOR \\ | \quad\quad | \\ CO{-}\!\!-\!\!-{-}NH \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} HN{-}CH{=}C\cdot COOR \\ | \quad\quad | \\ CO{-}\!\!-\!\!-{-}NH \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} N{=}C\cdot CH_2\cdot COOR \\ | \quad\quad | \\ CO{-}NH \end{matrix}$

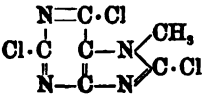
IV. $\begin{matrix} N{=}C\cdot CH_2\cdot COOR \\ | \quad\quad | \\ HO\cdot C{=}N \end{matrix}$

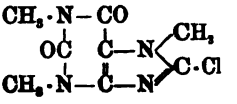
mit $FeCl_3$ gut erklären würde. Versa., durch Einw. von Harnstoff auf Benzo- u. Acetonitril sowie von Carbanil auf Cyanessigester u. auf Aceto- und Benzonitril zu Stoffen mit Viererring (III.) zu gelangen, schlugen fehl. — Die Methyl-, Äthyl- u. Benzylsäure sind vorläufig die einzigen Vertreter der neuen Körperklasse, welche den Viererring (III.) enthalten. Eine Benennung dieser Verbb. soll erst erfolgen, wenn ihre Konstitution völlig aufgeklärt ist. (J. f. pr. Chem. [2] **72**. 489—510 u. **73**. 21—48. Braunschweig. Techn. Hochsch. Pharm. Inst. von H. BECKURTS.) HAHN.

Emil Fischer und **Friedrich Ach**, *Verwandlung des Kaffeins in Paraxanthin, Theophyllin und Xanthin* [Ergänzungen zu älteren, z. Tl. in den Patenten Nr. 105050. 145880. 151190 und 153122 (C. **99**. II. 1079; **1903**. II. 1036; **1904**. I. 1586; II. 626) der Firma BÖHRINGER & SÖHNE beschriebenen Versa.]. Die successive Entmethylierung des *Kaffeins* (*1,3,7-Trimethylxanthins*; I.) ist bereits vor 10 Jahren von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2489; C. **95**. II. 1062) studiert worden, der durch Erhitzen mit PCl_5 auf 178—180° zum 7-Methyl-2,6,8-trichlorpurin (II.) gelangte; die Ausbeute war jedoch gering, da gleichzeitig leichter l. Prodd. ent-

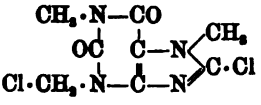
standen, die inzwischen als in den Methylgruppen chlorierte Kaffeïne erkannt wurden. — Bei dieser Rk. bildet sich zunächst 8-Chlorkaffeïn (III.); dann tritt ein

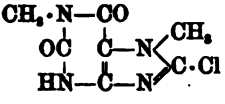
I. 

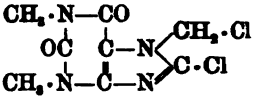
II. 

III. 

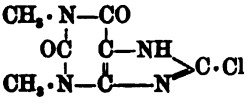
Halogenatom in die 3-Methylgruppe ein. Das Chlor in der Seitenkette dieser Dihalogenverb. (IV.) ist leicht beweglich und kann z. B. durch Einw. von sd. Na-Alkylatlsgg. gegen ·OAlk. ausgetauscht werden; beim Kochen mit W. wird es als HCl abgespalten, gleichzeitig zerfällt die so entstandene ·CH_2(OH)-Gruppe unter Entw. von *Formaldehyd*, und man gewinnt das schon bekannte *8-Chlorparaxanthin* (V.). — Behandelt man das Kaffeïn direkt mit Chlor, so erhält man bei 160° vorzugsweise das eben erwähnte 3¹,8-Dichlorkaffeïn (IV.), bei 100° dagegen das isomere 7¹,8-Dichlorkaffeïn (VI.). — Die CH_2Cl-Gruppe des letzteren reagiert mit sd. W. in

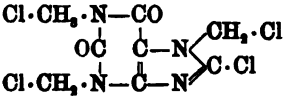
IV. 

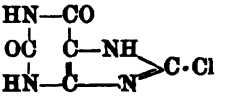
V. 

VI. 

analoger Weise wie bei IV., und es entsteht *8-Chlortheophyllin* (VII.). — Überschüssiges Chlor, am besten in $POCl_3$-Lsg. bei 160° angewandt, erzeugt ein Tetrachlorkaffeïn, welches die Formel VIII. besitzen dürfte, da es sich durch längeres Kochen mit Essigsäure in HCl, Formaldehyd u. *8-Chlorxanthin* (IX.) spalten läßt.

VII. 

VIII. 

IX. 

Bei der *Darst. des 3¹,8-Dichlorkaffeïns* (*3-Chloromethyl-8-chlorparaxanthins*; IV.) erhitzt man am besten 23 Tle. *8-Chlorkaffeïn* mit 30 Tln. PCl_5 und 100 Vol.-Tln. $POCl_3$ 10—11 Stdn. im Rohr auf 158—162°. Aus der rotbraunen Lsg. kristallisieren 10—15% unveränderter Chlorverb. wieder aus; das Filtrat von dieser hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum ein zähes Harz, das man in Chlf. l. und durch Schütteln mit W. vom Rest der Phosphorchloride befreit. Die Ausbeute an rohem Dichlorkaffeïn beträgt ca. 30% des Monochlorderivats. Meist warzenartig verwachsene Nadeln aus wenig w. Bzl. + 5 Vol. Ä.; F. 145—146° (korr.); ll. in k. Chlf., Bzl., Aceton, Essigester, w. Ä., A.; swl. in k. W.; gibt mit Chlorwasser die Murexidrk. — Die Nebenprodd. bestehen aus chlorreicheren Verbb.; darunter befindet sich ein *Trichlorkaffeïn*, dessen geringe Menge jedoch die völlige Reinigung nicht zuließ. — Behandelt man das 8-Chlorkaffeïn mit freiem Chlor, und zwar anfangs bei etwa 200°, später bei 170°, so bildet sich ebenfalls 3¹,8-Dichlorkaffeïn, aber in geringerer Menge und in schwer zu reinigender Form. Am besten führt man dieses Prod. durch Kochen mit W. unter gleichzeitigem Einleiten von Dampf in *8-Chlorparaxanthin* (V.) über, welches man über das in k. W. wl., gut kristallisierende Na-Salz reinigt. — *3¹-Methoxy-8-chlorkaffeïn*, $C_9H_{11}O_2N_4Cl$, wird durch ½-stdg. Kochen von IV. mit Methylalkohol gewonnen. Nadeln aus 5 Tln. h. Holzgeist, die bei 125° sintern und bei 130—131° (korr.) schm.; sll. in h. Bzl., etwas schwerer in h. A.; swl. in Ä.; kristallisiert aus W. in Nadeln oder sehr dünnen u. schmalen Platten; liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit der 10-fachen Menge rauchender HCl auf 100° glatt *8-Chlorparaxanthin* vom F. 294° (korr.).

7¹,8-Dichlorkaffeïn (VI.) entsteht zu 70% der Theorie durch 7-stdg. Erhitzen von 23 g Chlorkaffeïn mit 9 g Chlor, gel. in 100 ccm $POCl_3$ (oder Nitrobenzol) auf 100°. Nädelchen aus Methylalkohol (16 ccm pro g); F. 150,5—152,5° (korr.); sll. in Eg.; l. in 8 Tln. h. A., bezw. 70 Tln. sd. W.; ll. in Bzl., swl. in PAe.; ist gegen Methylalkohol weit beständiger als das Isomere IV. bezw. wird von ihm erst nach mehrstdg. Erhitzen auf 100° angegriffen, und zwar in *8-Chlortheophyllin* (VII.) umgewandelt. Bequemer gewinnt man letztere Verb. durch 4-stdg. Kochen von (rohem) 7¹,8-Dichlorkaffeïn mit 10 Tln. W. unter Einleiten von Dampf; die Ausbeute an klar in Ammoniak l. Prod., das von HJ zu *Theophyllin* reduziert wird (E. Fischer, L. Ach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3139; C. **96**. I. 423), beträgt etwa 80% der Theorie. — Leitet man Chlor über in dünnen Schichten erhitztes 8-Chlorkaffeïn, so beginnt die Einw. oberhalb 60°; zwischen 100° und 145° entstehen reichliche Mengen 7¹,8-Dichlorverb., bei 150—160° bildet sich gleichzeitig schon ziemlich viel 3¹,8-Dichlorderivat, und oberhalb 170° herrscht letzteres vor; daneben sind dann aber auch chlorreichere Stoffe nachweisbar. — Durch 1-stdg. Kochen mit Na-Äthylatlsg. geht die Verb. VI. zu 90% der Theorie in *7¹,8-Diäthoxykaffeïn*, $C_{12}H_{18}O_4N_4$, über. Nadeln aus Ä. oder W., die bei 122—123° sintern und bei 125 bis 126° (korr.) schm.; 1 g löst sich in ca. 70 ccm w. Ä., 10 ccm h. A., 90 ccm sd., bezw. 1250 ccm W. von 23°; sll. in k. Bzl., Eg.; wl. in k. verd. NaOH, zll. in h., verd. HCl. — *1¹,3¹,7¹,8-Tetrachlorkaffeïn* (VIII.) ist das Hauptprod. der 11—12-stdg. Einw. einer Lsg. von 13,4 g Chlor in 110 ccm $POCl_3$ auf 20 g 7¹,8-Dichlorkaffeïn bei 160—162°; löst man das Rohprod. aus ca. 40 Tln. w. Ä. um, so scheiden sich 14—15 g der reinen Verb. als bei 129—130,5° (korr.) schm. Kristallpulver (u. Mk. meist tafelartige Formen) ab; sll. in Aceton, Eg.; ll. in Bzl.; zll. in A.; 1 g löst sich in ca. 10 ccm h. Methylalkohol, bezw. in 100 ccm W.; unl. in verd. Alkali. — Bei ½-stdg. Kochen mit $NaOCH_3$-Lsg. erfolgt B. von *1¹,3¹,7¹,8-Tetramethoxykaffeïn*, $C_{12}H_{18}O_6N_4$, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus W., Methylalkohol und Ä. den F. 118—120° zeigt; sll. in Eg., etwas schwerer in h. A. (1 g in 5 ccm) u. Holzgeist, Chlf. oder Bzl.; zwl. in Ä.; l. in ca. 13 Tln. sd. W. — Das Tetrachlorkaffeïn spaltet schon beim Umlösen aus h. W. etwas HCl und CH_2O ab; zur vollständigen Überführung in *8-Chlorxanthin* (IX.) wendet man jedoch (behufs Erhöhung der Löslichkeit) besser ein Gemisch von 2 Vol. Eg. + 1 Vol. W. an, mit welchem man 10 Stdn. kocht; dann engt man stark ein, vermischt mit ziemlich viel Eg. u. kocht zur Vollendung der Umsetzung unter Einleiten von Dampf noch 1 Stunde weiter. Die Ausbeute an Rohprod. erreicht dann 75% der theoretischen. Die über das NH_4-Salz gereinigte Verb. zeigte die von E. Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2237; C. **97**. II. 1006) angegebenen Eigenschaften und ließ sich durch Erwärmen mit konz. HJ + PH_4J in *Xanthin* überführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 423—35. 10/2. [24/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) Stelzner.

S. Kirpitschnikow, *Über schwarze Pigmente aus Anilin und seinen Homologen.* Vf. untersuchte die Oxydation von *Anilin*, *o-*, *m-*, *p-Toluidin*, *Xylidin* und *Cumidin* in salzsaurer Lsg. mittels eines Gemisches von Natriumchlorat und Ferrocyankalium bei 60—70°. Er fand, daß die erhaltenen Farbstoffe einen Eisengehalt haben, welcher nur durch eine gründliche Behandlung mit Salzsäure entfernt werden kann. In einer Tabelle stellt er die Farben der Fe-haltigen und Fe-freien Farbbasen und Farbsalze einander gegenüber. Die rote Farbe des Eisenoxyds maskiert z. B. die grüne Farbe der *Anilinschwarzbase*, so daß sie dunkelgrün, fast schwarz wird. (Ztschr. f. Farbenindustrie **5**. 41—44. 1/2.) Prager.

R. von Walther, *Phenylcarbaminomethenyldiphenylamidin und dessen leichter Zerfall unter Abspaltung von Phenylisocyanat.* Bei dem Phenylcarbaminomethenyl-

diphenylamidin, einem sekundären Harnstoff, beobachtete Vf. eine auffallend leichte Abspaltbarkeit des Phenylisocyanatrestes, eine Tatsache, die Beachtung verdient, da die Phenylisocyanatrk. häufig zu Konstitutionsbestst. dient. Allerdings wurde eine ähnliche Rk. bei anderen sekundären Harnstoffen, wie z. B. *Methyldiphenylharnstoff*, $C_6H_5(CH_3)NCONHC_6H_5$, und auch komplizierteren Derivaten wie dem *Methylketylphenylharnstoff*, $CH_3C(:CHC_6H_4NCONHC_6H_5)$, bisher nicht beobachtet.

Phenylcarbaminomethenyldiphenylamidin, $C_6H_5N:CHN(C_6H_5)CONHC_6H_5$. B. Ein Gemisch gleicher Teile von Methenyldiphenylamidin und Phenylisocyanat wird im verschlossenen Gefäfs etwa 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die beim Abkühlen erstarrende M. mit wenig h. Bzl. aufgenommen u. mit Lg. unter Reiben der Gefäfswand mit einem Glasstab gefällt. Aus Lg. derbe, helle, prismatische Kristalle, $C_{20}H_{17}ON_3$, F. 104°, sll. in den w. üblichen Solvenzien, ll. in sd. Lg. Durch den Eintritt des Phenylazomethinradikals nähert sich die Verb. in ihren physikalischen Eigenschaften (F. u. Löslichkeit) den aliphatisch alkylierten aromatischen Harnstoffen, eine Körperklasse, die, wohl wie kaum eine andere, den Einfluſs der Substituenten auf die Konstanten erkennen läfst. Bei längerem Lagern zers. sich das Amidin in *Diphenylharnstoff*, durch sd. verd. A. zerfällt es zurück in das Amidin, $C_6H_5N:CHNHC_6H_5$, indem der Phenylisocyanatrest ohne Zweifel in das Phenylurethan übergeht. Nach Behandlung mit freiem Anilin hinterbleibt beim Auskochen mit Bzl. *Diphenylharnstoff*, und zwar wird, wie aus den Unterss. mit dem entsprechenden Chlorphenylderivat (s. u.) hervorgeht, der Phenylcarbaminorest abgespalten, das Amidin ist dagegen der beständigere Teil. — *p-Chlorphenylcarbaminomethenyldiphenylamidin*, $C_6H_5N:CHN(C_6H_5)COC_6H_4Cl$. Die über freier Flamme geschm. Mischung von p-Chlorphenylisocyanat u. Methenyldiphenylamidin wird auf dem Wasserbade noch $^1/_2$ Stunde erhitzt, mit wenig h. Bzl. aufgenommen und mit Lg. gefällt. Nadelförmige Prismen (aus h. Lg.), F. 97—103°, ll. in k. Bzl. u. in h. Lg. Liefert mit Anilin den *Mono-p-chlordiphenylharnstoff*, F. 238—244°, der vergleichsweise aus p-Chlorphenylisocyanat u. Anilin dargestellt wurde. Mit p-Chloranilin bildet der Chlorphenylazomethindiphenylharnstoff den *Di-p-chlordiphenylharnstoff*, während das Phenylcarbaminomethenyldiphenylamidin mit p-Chloranilin wiederum den Mono-p-chlordiphenylharnstoff ergibt. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 108—12. 18/1. [Januar.] Dresden.) ROTH-Breslau.

G. Oddo u. E. Puxeddu, *Reduktion der Oxyazoverbindungen zu Aminophenolen mittels Phenylhydrazins.* I. Mitteilung. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 598—603. — C. **1905**. II. 1173.) ROTH-Breslau.

P. Lemoult, *Neue organische Phosphorstickstoffbasen vom Typus $(RNH)_3P:NR$.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1903**. II. 427; **1904**. I. 1203.) Nachzutragen ist folgendes. Chlorhydrat des *Trianilinophophophenylimids*, $C_{24}H_{23}N_4P\cdot HCl$, F. 275° unscharf, swl. in A. und Phenol, wl. in sd. Eg. Sulfat, $(C_{24}H_{23}N_4P)_2\cdot H_2SO_4$, F. 312—313° unscharf. Die freie Base ist unl. in W., l. in A., in alkoh. Lsg. jedoch sehr empfindlich gegen W., welches eine Zers. in Anilin und Orthophosphorsäureanilid:

$$C_6H_5N:P(NHC_6H_5)_3 + H_2O = C_6H_5NH_2 + PO(NHC_6H_5)_3$$

hervorruft. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 47—60. 5/2. Lille. Chemisches Inst.) DÜSTERBEHN.

P. Lemoult, *Über die Nichtexistenz der Verbindung $(C_6H_5N)_2P\cdot NHC_6H_5$ und über die Arylaminoderivate der Orthophosphorsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 66—71. 5/2. — C. **1904**. II. 647.) DÜSTERBEHN.

H. J. Taverne, *Die Monosulfobenzoesäuren und ihre mit starker Salpetersäure erhaltenen Nitroderivate. o-Sulfobenzoesäure*, $C_7H_6O_5S$ = $C_6H_4(SO_3H)(COOH)$. Aus wss. Lsg. als Hydrat mit $3H_2O$, F. 70°, ll. in W. und A., unl. in Ä. und Bzl., CS_2 und PAe., nicht hygroskopisch, vielmehr mit einer Neigung zur Verwitterung, verliert beim Erhitzen besonders im Vakuum leicht sein Kristallwasser. Beim Erhitzen des Hydrats über 125° sublimiert, wenn man das sich abscheidende W. entfernt, die wasserfreie S., F. 141°. Die wss. S. ist hygroskopisch und etwas l. in wss. Ä. Bei nicht zu hoher Temperatur gebildet, ist die S. rein weiß, beim Erhitzen über 110° färbt sie sich. Sie reagiert mit Kongopapier. — *m-Sulfobenzoesäure*, $C_7H_6O_5S$. B. durch Erhitzen des m-Sulfaminobenzoesäureäthylesters mit dem zweifachen Gewicht 90%ig. H_2SO_4 bis zur völligen Lsg. Zu der in W. gegossenen Lsg. gibt man $BaCO_3$ und erhitzt wieder. Ist die dadurch hervorgerufene NH_3-Entw. beendet, filtriert man und zers. das gebildete neutrale Ba-Salz mit HCl. Das swl. saure Ba-Salz scheidet sich beim Verdampfen der Lsg. ab, wird mehrfach umkristallisiert und mit der berechneten Menge H_2SO_4 weiter zers. Die freie S. kristallisiert aus der eingeengten Lsg. aus. Völlig wasserfrei F. 141°, mit $2H_2O$ F. 98°. Die wasserfreie S. ist sehr hygroskopisch und verflüssigt sich an der Luft, während andererseits eine kons. wss. Lsg. an der Luft Kristalle abscheidet, die im Exsikkator über kons. H_2SO_4 alles W. verlieren. Das Hydrat ist sll. in W. und A., unl. in Bzl., Chlf., PAe., die wasserfreie S. ll. in Ä. Eine kons. Lsg. der S. hält $BaSO_4$ in Lsg.; Pb läßt sich aus ihr mit H_2S nicht vollständig fällen. — *p-Sulfobenzoesäure*. B. aus 25 g p-Sulfaminobenzoesäure durch Erhitzen mit 45 g kons. H_2SO_4 und 5 g W. bis zur Lsg. Die noch w. Lsg. gießt man in W., erhitzt sie mit 80 g $BaCO_3$, filtriert das $BaSO_4$ mit der Hauptmasse der H_2SO_4 ab und macht mit Barytwasser alkalisch. Nach weiterem Erhitzen bis zur Beendigung der NH_3-Entw. setzt man einen Überschuß kons. HCl zu, der die Abscheidung des *sauren p-sulfobenzoesauren Ba* hervorruft. Aus der Lsg. des gereinigten und in weißen Nadeln erhaltenen Salzes gewinnt man die *freie Säure* durch Zusatz der berechneten Menge H_2SO_4 als Hydrat mit $3H_2O$ in kleinen, weißen, sich fett anfühlenden Nadeln, F. 94°, die im Vakuum über kons. H_2SO_4 ihr Kristallwasser verlieren und bei 259—260° schm. Das Hydrat ist nicht hygroskopisch, zerfällt vielmehr an der Luft, ist ll. in W. und A., die wasserfreie S. ist ll. in Ä.

Nitrierung der Monosulfobenzoesäuren. 1 g der S. löst man in 5—6 g HNO_3 und entfernt den Überschuß HNO_3 im Vakuum über KOH bei 50°. Um zu bestimmen, wo die einzige Nitrogruppe eingetreten ist, sucht Vf. die Sulfogruppe nach Barbaglia und Kekulé (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 876; C. 72. 820) mittels PCl_5 durch Cl zu ersetzen. Vorverss. werden mit den Sulfobenzoesäuren selbst und 2 ihrer schon bekannten Mononitroverbb. gemacht. 2 g der wasserfreien S. werden mit etwas mehr als 3 Molekülen (7 g) PCl_5 im Ölbad 2 Stunden auf 165 bis 170° erhitzt, das Reaktionsprod. in W. gegossen und bis zur Lsg. erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich je nach dem Ausgangskörper die bei 139° schm. Kristalle der *o-Chlorbenzoesäure* und die bei 153° schm. der *m-Chlorbenzoesäure* ab. Die bei 235° schm. *p-Chlorbenzoesäure* ist unl. in W.; deshalb muß man für sie das Reaktionsprod. mit KOH behandeln und die so erhaltene Lsg. wieder ansäuern. Aus den Verss. folgt, daß die SO_3H-Gruppe ohne Platzwechsel durch Cl ersetzt wird, und daß nur ein Cl in das Molekül eintritt.

m-Nitro-p-sulfobenzoesäure wurde nach Hart [Amer. Chem. J. 1. (1879) 343] aus p-sulfobenzoesaurem Ba mit F. 125—126° statt 130—131° erhalten. Auch war die S. mit 2 Molekülen Kristallwasser entgegen den Angaben Harts ll. in W. und A. 2 g des Säurehydrats, mit 8,5 g PCl_5 während 3 Stunden auf 180—200° erhitzt, lieferten, mit KOH zersetzt, dann wieder mit HCl behandelt, bei der Wasserdampfdest. völlig weiße, N_2- und S-freie, bei 201° schm. *m-p-Dichlorbenzoesäure* und

hinterliefsen im Destillationskolben *m-Nitro-p-chlorbenzoesäure*, F. 178—179°. — *p-Nitro-o-sulfobenzoesäure* wurde aus p-Nitrotoluol über p-Nitro-o-toluolsulfosäure dargestellt. Hellgelbe, in W. und A. ll., an feuchter Luft zerfliefsliche Kristalle mit 2 Mol. W. F. 76°, wasserfrei F. 147°. Beim Erhitzen von 6 g S. mit 25 g PCl_5 auf 170°, Dest. des Prod. im Vakuum und Kochen mit W. erhielt Vf. Kristalle der *o-Chlor-p-nitrobenzoesäure*, F. 138°.

Die *Nitrierung der o-Sulfobenzoesäure* erfolgt unter Wärmeentw. Aus der anfangs sirupösen, dann im Vakuum über H_2SO_4 porzellanartig werdenden M. gewinnt Vf. durch Neutralisieren der wss. Lsg. mit Barytwasser ein *Salz* $C_6H_3(NO_2)(COO—)(SO_3—)Ba + 3H_2O$, das über die freie S. in das aus w. wss. Lsg. kristallisierende *saure K-Salz* $C_7H_4O_7NSK + H_2O$ überführbar ist. Die *freie Säure* ist hygroskopisch, sll. in W. und A., swl. in Ä., unl. in Bzl., PAe. und Chlf., schm. bei 105° und verliert bei 100° 12,76% W. Die ebenfalls hygroskopische, wasserfreie S. schm. bei 153°. Einstündige Behandlung mit PCl_5 bei 180° führt zu der bei 165° schm. *2-Chlor-5-nitrobenzoesäure*, womit die S. als *2-Sulfo-5-nitrobenzoesäure* erkannt ist.

Die *Nitrierung der m-Sulfobenzoesäure* mit 6 Teilen HNO_3 auf 1 Teil S. führte zu einem sehr wenig einheitlichen kristallinen Gemisch, das in W. u. A. ll., sonst unl. war. Das immer noch unreine Hauptprod. aus mehreren Kristallisationen, zwischen Filtrierpapier getrocknet, stimmte angenähert auf $C_7H_5SNO_7 + 7H_2O$ und schmolz bei 96°. Über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet, war es wasserfrei, sehr hygroskopisch und schmolz bei 159,5°. Das *Ba-Salz* $C_6H_3(NO_2)(CO_2—)(SO_3—)Ba + 6H_2O$ ist weifs, zl. in W. und kristallisiert in filzigen Nadeln. Sein Kristallwasser verliert es erst bei 200° vollständig. Aus der Überführbarkeit der S. in die bei 165° schm. *2,3-Dichlorbenzoesäure* schliefst Vf., dafs sich ihre Nitrogruppe zwischen der Carboxyl- und der Sulfogruppe befindet. — Die *Nitrierung der p-Sulfobenzoesäure* führt zu einer bei 125—126° schm. Kristallmasse. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_7H_5SNO_7 + 2H_2O$. Beim Neutralisieren der Lsg. mit Baryt entsteht das nur wl., in gelben Nadeln kristallisierende *neutrale Bariumsalz* mit 4 W., $C_7H_3SNO_7Ba + 4H_2O$, das bei 100° $3H_2O$, bei 200° alles W. verliert. Die S. stimmt überein mit der oben aus p-sulfobenzoesaurem Ba erhaltenen *m-Nitro-p-sulfobenzoesäure* und liefert mit PCl_5 die bei 179° schm. 3-Nitro-4-chlorbenzoesäure. Da aber dabei auch noch 3,4-Dichlorbenzoesäure vom F. 201° entsteht, so ist die Ggw. einer zweiten S. im Nitrierungsprod. nicht ausgeschlossen.

Vf. macht noch darauf aufmerksam, dafs man auch S-haltige Substanzen mit CuO verbrennen kann, wenn man zwischen dem körnigen CuO u. der reduzierten Cu-Spirale eine nur sehr mäfsig erwärmte CuO-Spirale schaltet u. die Verbrennung langsam leitet, und schliefst mit einer allgemeinen Betrachtung der von ihm gewonnenen Resultate: die Einführung einer zweiten NO_2-Gruppe scheint nicht möglich zu sein. Bei der o-Sulfobenzoesäure geht die NO_2-Gruppe in Stellung 5 zur COOH-Gruppe, bei der m-Sulfobenzoesäure in o-Stellung zur COOH- und SO_3H-Gruppe, bei der p-Sulfobenzoesäure in m-Stellung zur COOH-, in o-Stellung zur SO_3H-Gruppe. Ein Vergleich zwischen der Wrkg. der SO_3H-Gruppe und des Cl-Radikals auf die eintretende NO_2-Gruppe läfst keine Schlüsse zu. Merkwürdig ist, dafs bei der Nitrierung der m-Sulfobenzoesäure sich nicht symm. 1,3,5-Nitrosulfobenzoesäure bildet, obwohl doch beide Gruppen, COOH und SO_3H, für sich allein die NO_2-Gruppe in m-Stellung richten. Eine nahe Beziehung zeigen die FF. der wasserfreien o-, m- und p-Sulfobenzoesäuren 141°, 141°, 259—260° zu den FF. der entsprechenden Monochlorbenzoesäuren 140°, 156°, 236,5°, der Mononitrobenzoesäuren 148°, 141°, 240° und der Monobrom- u. Monojodbenzoesäuren. Die nitrierten Sulfobenzoesäuren zeigen eine gewisse Analogie zu den nitrierten Chlorbenzoesäuren, 2-Cl-5-NO_2-Benzoesäure (F. 165°); schm. niedriger als 4-Cl-3-NO_2-Benzoe-

säure (F. 181,5°), wie 2-SO_3H-5-NO_2-Benzoesäure (F. 153°) niedriger als 4-SO_3H-3-NO_2-Benzoesäure (F. 159°). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 50—75. Nov. 1905. Leiden.) LEIMBACH.

A. Werner, *Pseudophenole und ihre Derivate.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der hauptsächlichsten Ergebnisse von Forschungen auf dem Gebiete der Pseudophenole. (Chem. Ztschr. **5**. 1—5. 5/1., 26—30. 20/1. u. 51—55. 5/2. Zürich.) WOY.

Löslichkeit *der Pikrinsäure.* Bei 15° löst sich 1 Tl. Pikrinsäure in 18,53 Tln. Ä., der bei 15° mit W. gesättigt ist und in 71,4 Tln. W., das bei 15° mit Ä. gesättigt ist; es ist merkwürdig, daſs die Löslichkeit der Pikrinsäure in Ä. durch die geringe Menge W., die dieser zu lösen vermag, so bedeutend steigt, während im anderen Falle die Löslichkeit nicht so stark beeinfluſst wird. (Apoth.-Ztg. **21**. 74. 27/1.) BLOCH.

H. Vermeulen, *Über die Struktur der Dinitranisole.* *α-Dinitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$1,2,4. B. beim allmählichen Vereinigen von 3,5 g KOH in wenig W. mit einer w. Lsg. von 10,1 g Dinitrochlorbenzol in CH_3OH. Umkristallisieren aus A. — *β-Dinitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$1,2,6. Prod. der Nitrierung von o-Nitranisol. — *γ-Dinitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$1,3,6. *δ = 1,3,4- und ε = 1,2,3-Dinitranisol.* B. dieser 3 Verbb. 1. durch Nitrierung von m-Nitrophenol nach M. HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 434; C. **1903**. I. 509) und Methylierung der gebildeten *δ*- und *ε*-Dinitrophenole durch Erwärmen in $^5/_1$-n. wss. NaOH-Lsg. mit dem berechneten Dimethylsulfat, des *γ*-Dinitrophenols, das nach dieser Methode verharzt, durch Erhitzen des K-Salzes mit 2—3 Mol. Dimethylsulfat auf dem Wasserbade. Das bei der Nitrierung entstehende Harz hat Vf. leicht entfernt, indem er die zur Trockne gedampften Mutterlaugen mit Bzl. aufnahm u. die Lsg. auf dem Wasserbade mit PAe. versetzte. — 2. Durch Methylierung von m-Nitrophenol mittels Dimethylsulfat und Nitrierung des bei 38° schm. m-Nitranisols nach M. HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 271; C. **1903**. II. 198), wobei aber in erster Linie das *δ*-Isomere entsteht. — *ϑ-Dinitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)_2$*1,3,5*. B. aus einer w. Lsg. von 106 g Trinitrobenzol in 700 ccm CH_3OH und 12—13 g Na in 300 ccm CH_3OH. Ausbeute 85 g. — *Reduktion der Dinitranisole* durch Ammoniumsulfhydrat, indem man 19,8 g des Anisols in 120 ccm w. A. löst, rasch abkühlt, 20 ccm starkes Ammoniak zugibt u. unter Kühlung mit Eisw. H_2S einleitet, bis die zur Reduktion einer NO_2-Gruppe notwendige Menge Gas absorbiert ist. Aus der Lsg., die man an der freien Luft verdunsten läſst, scheiden sich Kristalle ab, die in sd. A. aufgenommen und schlieſslich noch durch Auflösen in sd. HCl und Fällen mit NH_3 weiter gereinigt werden. Aus *α*-Dinitranisol entstand *Methoxynitranilin*, $C_7H_8O_3N_2 = C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(NO_2)$*1,2,4*, wie aus seiner Überführbarkeit in p-Nitranisol hervorging. Ausbeute 48% des Ausgangskörpers. Rote Nadeln, F. 118°, $D^{156,0}$. 1,2068, sll. in Aceton, ll. in Eg., Äthylacetat, A. und sd. Bzl., wl. in W., fast unl. in Lg. Seine *Acetylverb.* $C_9H_{10}O_4N_2$ bildet sich leicht, wenn man es im Mörser mit wenig Eg. und einem kleinen Überschuſs von Essigsäureanhydrid verreibt. Hellgelbe Nadeln, F. 174—175°, wl. in Bzl. und W., unl. in Lg. Aus *γ-Dinitranisol* entstanden bei der Reduktion hellgelbe, bei 139—140° schm. Nädelchen, *Methoxynitranilin*, $C_7H_8O_3N_2 = C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(NO_2)$1,2,5, $D^{156,0}$. 1,2112, dessen *Acetylverb.* $C_9H_{10}O_4N_2$ bei 153—154° schm. und mit einem Nitrierungsprod. des o-Acetanisids identifiziert werden konnte. Es kristallisiert aus Äthylacetat in hellgelben Hexaedern, ist l. in Bzl. u. sd. A., unl. in Lg. Das *o-Anisidin*, dessen nitrierte Acetylverb. zum Vergleich diente, wurde in einer Ausbeute von 7 g aus 15,3 g o-Nitr-

anisol gewonnen, wenn man dieses mit 75 ccm HCl (D. 1,19) und 32 ccm W. versetzte und 39 g gepulvertes Zinn in kleinen Portionen zugab. Acetyliert wurde es in einer Mischung von Eg. und 66% Essigsäureanhydrid. — Bei der Reduktion von *ϑ-Dinitranisol* erhielt man ein bei 120° schm. *Methoxynitranilin*, $C_7H_8O_3N_2$ = $C_6H_2(OCH_3)(NH_2)(NO_2)$1,3,5, D^{156}. 1,2034, l. in A. und Bzl., weniger l. in W., unl. in Lg., dessen weifsgefärbte *Acetylverb.* bei 200° schm., l. in A. u. Äthylacetat ist, weniger l. in Bzl., fast unl. in W. und Lg.

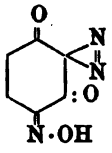
Na-Methylat wirkt auf die Dinitranisole sehr verschieden, wenn man 2 g der Nitroverb. mit 1 Mol. $NaOCH_3$ in methylalkoh. Lsg. etwa 1 Stde. kochen läfst. *α- u. ϑ-Dinitranisol* geben harzige Prodd., *β-Dinitranisol* wird zu β-Dinitrophenol verseift, *γ- und δ-Dinitranisol* liefern in quantitativer Ausbeute ein *Dimethoxynitrobenzol-1,3,4*, $C_8H_9O_4N$, aus A. farbl. Nadeln, F. 76—77°, D^{183}. 1,1880, l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. u. Lg., *ε-Dinitranisol* liefert mit 70% Ausbeute ein bei 64—65° schm. *Dimethoxynitrobenzol-1,2,3*, $C_8H_9O_4N$, D^{183}. 1,1408, aus A. beinahe farblose Nädelchen, l. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, wl. in Lg., unl. in W.

Dimethoxynitrobenzol-1,2,3. B. durch Methylierung des *flüchtigen Nitrobrenzkatechins*, das durch eintägiges Stehenlassen einer Lsg. von 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Ä. und 4 ccm HNO_3 (D. 1,5) gewonnen wird. Nach Verdampfen des Ä. behandelt man den schwarzen Rückstand mit sd. PAe., in dem sich das flüchtige Nitrobrenzkatechin löst, während das Hauptprod., das Nitro-4-brenzkatechin, unl. ist. Man findet in der Lsg. 2 g der bei 86° schm. gelben Nadeln des flüchtigen Nitrobrenzkatechins. — *Dimethoxynitrobenzol-1,2,4* (4-Nitroveratrol). Darst. ausgehend von *Veratrol*, das man durch Erwärmen von 11 g Brenzkatechin mit 25 g Dimethylsulfat unter allmählichem Zusatz von 50—55 ccm $^5/_1$-n. wss. NaOH mit fast theoretischer Ausbeute in grofsen, farblosen Prismen, E. 21,3° gewinnt u. mit HNO_3 (D. 1,2) in Eg.-Lsg. nitriert. Gelbe Nadeln, F. 96°, D^{183}. 1,1894, l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wl. in Lg., unl. in W. Wenn TIEMANN und MATSMOTO, MOUREU u. a. als 4-Nitroveratrol ein bei 99° schm. Nitrierungsprod. beschreiben, so haben sie wahrscheinlich ein Gemisch von 4-Nitroveratrol, F. 96°, mit einem Dinitroveratrol in Händen gehabt, das Vf. in filzigen Nadeln mit F. 102° als Nitrierungsprod. sowohl des Veratrols als auch des 4-Nitroveratrols aufgefunden hat. — *Dimethoxynitrobenzol-1,3,2.* B. bei der Methylierung des 2-Nitroresorcins (F. 85°). Aus A. lange, farblose Nadeln, F. 130°, D^{183}. 1,1520, l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. u. Lg. — *Dimethoxynitrobenzol-1,3,5.* B. durch Methylierung des *Methoxy-3-nitro-5-phenols*, das man in gelben, bei 141 bis 142° schm. Kristallen gewinnt, wenn man eine in Eisw. abgekühlte Lsg. von 5 g s. Methoxynitranilin in 25 ccm H_2SO_4 und 50 ccm W. mit einer kons. Lsg. von 2,5 g $NaNO_2$ versetzt, die Diazolsg. in 500 ccm W. gibt und 1 Stde. kochen läfst, w. filtriert u. abkühlt. Die Dimethoxyverb. kristallisiert aus Äthylacetat in langen, hellgelben Nadeln, F. 89°, D^{183}. 1,1690, l. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, unl. in W. und Lg. — *Dimethoxynitrobenzol-1,4,2.* B. quantitativ bei der Mischung von 10 g Hydrochinondimethyläther in 40 ccm Eg. mit 40 ccm HNO_3 (D. 1,2). Aus verd. Essigsäure gelbe Nadeln, F. 72—73°, D^{183}. 1,1667, l. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. und Lg. Den verwendeten *Hydrochinondimethyläther* hat Vf. dargestellt, indem er 11 g Hydrochinon mit 20 ccm Dimethylsulfat erhitzte und unter starkem Bewegen 40 ccm $^5/_1$-n. NaOH zusetzte. Bei der Dest. im Vakuum erhält man den bei 56° schm. Äther völlig weifs mit angenehmem Geruch. — Die Mononitroverb. des *Resorcindimethyläthers* konnte nicht erhalten werden; der Äther selbst ist eine farblose Fl. von schwachem Geruch, der auch bei —65° noch nicht kristallisierte. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 12—31. [Okt. 1905.] Groningue. Lab. de l'Univ.) LEIMBACH.

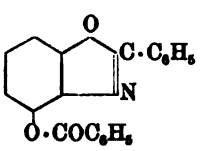
Hugo Kauffmann u. Erwin de Pay, *Derivate des flüchtigen Nitroresorcins.* Die Reduktion dieser Verb., in welcher das *2-Nitroresorcin*, $C_6H_3(OH)_2^{1,3}(NO_2)^2$, vorliegt (bezüglich der Darst. und Konstitution vgl. Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 725; C. **1901**. I. 1004), gelingt am besten durch allmähliches Eintragen in bis auf 85°, d. h. bis auf den F. des Ausgangsmaterials, erhitzte konz. HCl (8 Mol.) unter gleichzeitigem Zugeben von Zinn (1½ Mol.). Die nach kurzem Erwärmen farblose Fl. kann nach dem Verdünnen mit viel W. mittels H_2S entzinnt u. dann im H_2S-Strom eingeengt werden; bequemer ist es aber, sie unverdünnt mit HCl zu sättigen und das sich hierbei ausscheidende Gemisch von Chlorhydrat und Zinndoppelsalz aus konz. HCl umzulösen, wobei man *salzsaures 2-Aminoresorcin*, $(HO)_2C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$, in gut ausgebildeten Kristallen gewinnt. Die Base ist ein kräftiges Reduktionsmittel, das ammoniakal. Ag-Lsg. und FEHLINGsche Fl. leicht reduziert; unter gewissen Bedingungen ist sie auch als *photographischer Entwickler* brauchbar. Letztere Eigenschaft befindet sich mit dem ANDRESEN-LUMIÈREschen Satz im Einklang, nach welchem hierzu speziell solche Körper befähigt sind, deren Aminogruppe zwischen zwei Hydroxylen steht. — Die Diazotierung des Aminoresorcins erfordert 2 Mol. salpetriger S. und liefert eine *Verb.* $C_6H_3O_3N_3$, in welcher das *Nitrosodiazoanhydrid* (I.), vorliegen dürfte. Schwach graugrünliche Kristalle aus Aceton; fängt bei 176° an, sich zu zers. und explodiert bei 195°; in Alkalien mit roter Farbe unzers. l. — Die Frage, ob die angegebene Formel I., nach welcher die Verb. zugleich o- u. p-chinoid ist, völlig zutrifft, lassen Vff. noch offen, da man von einer so konstituierten Substanz vielleicht eine intensivere Eigenfärbung zu erwarten hätte.

Das *Dibenzoyl-2-nitroresorcin*, $NO_2 \cdot C_6H_2(O \cdot COC_6H_5)_2$, haben v. PECHMANN und OBERMÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 667; C. **1901**. I. 940) in Sodalsg. dargestellt; besser ist es, die Nitroverb. in 8 Mol. 10%ig. NaOH zu lösen u. mit 5 Mol. Benzoylchlorid ½ Stunde zu schütteln. Gelbliche Nädelchen aus A.; F. 140°; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — Bei der Reduktion tritt — ähnlich wie beim o-Nitrophenolbenzoat (BÖTTCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1933) — *Wanderung einer Benzoylgruppe* ein: Fügt man Fe-Pulver zur Eg.-Lsg. des Nitroprod., verd. mit W. und behandelt mit Alkali, so geht nur ein Teil des Nd. in Lsg. Aus dem Filtrat fällen SS. das *2-Benzoylaminoresorcin*, $(HO)_2C_6H_3(NH \cdot COC_6H_5)$; Blättchen aus verd. A.; F. 187°; kuppelt mit Diazoniumsalzen. — Das Alkaliunl. besteht aus *μ-Phenyl-o-benzoyloxybenzoxazol* (II.); Blättchen aus PAe.; F. 140°. — Das *N*-Benzoylderivat wird von N_2O_3 leicht in das *2-Nitrosobenzoylaminoresorcin*, $(HO)_2C_6H_2 \cdot N(NO) \cdot COC_6H_5$, umgewandelt; rote Nadeln aus Toluol; F. 208°; in Alkalien unzers. l. — Mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lsg. liefert das 2-Nitroresorcin je nach der vorhandenen Menge Diazosalz vorwiegend einen Mono- oder Disazofarbstoff, von welchen der erstere durch Herauslösen mit W. aus dem Gemisch entfernt werden kann. *Benzolazo-2-nitroresorcin*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot NO_2$. Dunkelrote, fast schwarze Nädelchen aus Eg.; F. 171°; Lsg. in Alkali orangerot. — *Disbenzolazo-2-nitroresorcin*, $(C_6H_5 \cdot N : N)_2C_6H(OH)_2 \cdot NO_2$. Tief dunkelrote Nädelchen aus Eg.; zers. sich bei 260°; schwächer basisch als der Monoazofarbstoff; in verd. Alkalien mit violettstichig roter Farbe l.; das Na-Salz wird von W. hydrolysiert. — Ein *spektroskopischer Vergleich der Benzolazoresorcin- u. -2-nitroresorcinfarbstoffe* in konz. H_2SO_4 u. Aceton zeigt, daß alle diese Lsgg. das violette Ende des Spektrums auslöschen; bei 20 ccm langer Schicht reicht die Absorption bei den Nitroverbb. weiter in das Gelb hinein als bei den anderen, und zwar ist der Unterschied in der Acetonlsg. der Monoazofarbstoffe am größten (72 μμ), während er in der H_2SO_4-Lsg. der Dis-

I.



II.



azofarbstoffe fast völlig verschwindet. — Ganz allgemein machen sich derartige konstitutive Einflüsse in Aceton viel leichter bemerkbar als in kons. H_2SO_4. — Der Eintritt der Nitrogruppe in den Resorcinrest ruft nur eine mäfsige Vertiefung der Nuance hervor. — In alkoh.-saurer Lsg. erhält man aus 2-Nitroresorcin u. Benzoldiazoniumchlorid eine *Verb.* $C_{12}H_9O_4N_3$, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist; hellrote Nadeln aus Eg.; F. 175—176°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 323—28. 10/2. [13/1.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) STELZNER.

W. Borsche, *Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen. (Dritte Abhandlung.) Über Chinonoximhydrazone.* (Vergl. LIEBIGs Ann. **340**. 85; C. **1905**. II. 321.) Chinonoximhydrazone sind bisher so gut wie gar nicht bekannt. Dieselben sind von Interesse im Zusammenhang mit den Chinonhydrazonen, sowie wegen ihrer möglichen Identität mit den ebenfalls noch nicht dargestellten Azoderivaten des β-Phenylhydroxylamins. In der Tat haben die Beobachtungen des Verfassers eine derartige Tautomerie ergeben. Da chinoid konstituierte Monokondensationsprodukte aus Chinonen und primären Hydrazinen nicht bekannt sind, mufste die Einwirkung von Hydrazinen auf Chinonoxime als Darstellungsmethode gewählt werden. Nach den bisherigen Beobachtungen liegen hier die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei den Chinonen selbst. Durch alkylierte Hydrazine $H_2N \cdot NHR$ und $H_2N \cdot NR_2$ werden beide Körperklassen nur reduziert, durch acylierte Hydrazine $H_2N \cdot NH \cdot COR$ und $H_2N \cdot NR \cdot COR$ dagegen glatt in Hydrazone übergeführt. In der Tat lassen sich die meisten Chinonoxime mit Semicarbazid, Aminoguanidin u. anderen Säurehydraziden zu Oximhydrazonen vereinigen. Am reaktionsfähigsten erwiesen sich das *Phenylcarbaminsäuredehydrazid* und *Hippursäurehydrazid*. *as-Benzoylhydrazin* und *as-Benzoylphenylhydrazin* dagegen reagierten nur mit Nitrosophenol und Nitroso-m-kresol, nicht mit Nitroso-o-kresol, Nitrosothymol und α-Nitroso-α-naphtol. Wahrscheinlich wird bei den letztgenannten Chinonoximen der Reaktionsverlauf durch die o-Substituenten so verlangsamt, dafs andere Veränderungen eintreten. In einigen Fällen gelang die Kondensation, wenn statt der freien Nitrosophenole die widerstandfähigeren Benzoate mit dem Hydrazinsalz erhitzt wurden.

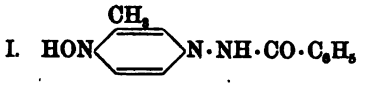
In ihrem chemischen Verhalten weisen die verschiedenen Chinonoximhydrazone ziemlich grofse Unterschiede auf. Die Kondensationsprodd. aus Chinonoximen und Phenylcarbaminsäurehydrazid, mit Ausnahme der vom Nitrosothymol und Nitrosocarvakrol abstammenden Verbb., lösen sich leicht in Alkali, und diese Lsgg. oxydieren sich leicht schon an der Luft unter Abscheidung alkaliunlöslicher Substanzen, die als die der Azohydroxylaminform der Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazone entsprechenden Azoxyverbb. aufzufassen sind, u. aus 2 Mol. des Ausgangsmaterials durch Austritt von H_2 und H_2O entstehen:

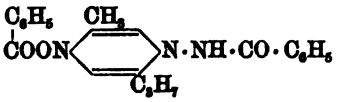
$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N \end{matrix} > O$$

Die Hoffnung, aus dem *Chinonoximbenzoylphenylhydrazon* durch Abspaltung der Benzoylgruppe Chinonoximphenylhydrazon gewinnen zu können, erwies sich als trügerisch. Mit verd. SS. entstanden Harze, mit Alkali dagegen *Dibenzolazoxybenzol*.

Experimenteller Teil. (In Gemeinschaft mit **H. Kühl**.) A. Chinonoximbenzoylhydrazone. *Chinonoximbenzoylhydrazon*, $HON : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus 6 g Benzochinonoxim in 150 ccm A., 600 ccm W. und 10 g Benzoylhydrazinchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Bräunlichgelbe Blättchen aus verd. A. F. 209—210° unter Zers., l. in A., Eg. und Alkali, wl. in Bzl., Chlf., unl. in Ä. Sehr widerstandsfähig gegen Alkali, bei gleichzeitiger Ggw. von Oxydations-

mitteln wird es zers. Reagiert nicht mit Hydroxylaminchlorhydrat. Mit HCl entsteht Benzoesäure und p-Aminophenol, mit HNO_2 Nitrobenzol, mit H_2SO_4 Benzoesäure und Phenol. — *Benzoylbenzochinonoximbenzoylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot ON : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzoylbenzochinonoxim und Benzoylhydrazinchlorhydrat in verd. A. Gelbes Kristallpulver. F. 196—198° unter Zers.; unl. in Bzl., swl. in A., ll. in alkoh. Alkali und Eg. Entsteht auch durch Benzoylierung aus der vorstehenden Verb. — *Toluchinonoxim-2-benzoylhydrazon-5* (I.). Aus Nitroso-m-kresol und Benzoylhydrazinchlorhydrat in W. Gelblichbraunes Kristallpulver aus A. Zers. sich bei 200—202°. — *Benzoylthymochinonoxim-2-benzoylhydrazon-5* (II.). Aus





Benzoylthymochinonoxim und Benzoylhydrazinchlorhydrat in A. beim Erhitzen. Gelblichweiße Nädelchen aus A. F. 236°. — *Benzoyl-α-naphtochinonoximbenzoylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot ON \cdot C_{10}H_6 : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzoyl-α-naphtochinonoxim und Benzoylhydrazinchlorhydrat. Gelbe Nadeln; unl. in sd. A., swl. in sd. Eg. Zers. sich bei 207—208°.

B. Chinonoximhippurylhydrazone. *Chinonoximhippurylhydrazon*, $HON : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Chinonoxim in verd. A. und Hippurylhydrazinchlorhydrat. Gelblichweißes Kristallpulver aus A. F. 219° unter Zers. — *Toluchinonoxim-3-hippurylhydrazon-6*, $HON : (C_6H_3 \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Analog aus Nitroso-o-kresol. Bräunliches Pulver aus A. Zers. sich bei 209°. — *Toluchinonoxim-2-hippurylhydrazon-5*, $HON : (C_6H_3 \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Analog aus Nitroso-m-kresol beim Kochen. Bräunliche Schuppen. F. 212° unter Zers. — *Thymochinonoxim-2-hippurylhydrazon-5*, $HON : (C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7) : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Analog aus Thymochinonoxim-2 beim Kochen. Feine, gelbe Nädelchen aus A. Zers. sich bei 240°. — *α-Naphtochinonoximhippurylhydrazon*, $HON : C_{10}H_6 : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus α-Naphtochinonoxim bei Zimmertemperatur. Gelbes Pulver aus A. F. ca. 260°.

C. Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazone. *Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon*, $HON : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus 5 g Chinonoxim in 75 ccm A. und 7,5 g salzsaurem Phenylcarbaminsäurehydrazid in 40 g W. bei gewöhnlicher Temperatur. Gelblichweiße Nädelchen aus A. Verpufft bei 217°, swl. in sd. A., l. in Alkali mit rotbrauner Farbe, ll. in Eg. Beide Lsgg. sind leicht zersetzlich. — *Benzoylchinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot ON : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Durch Benzoylierung des vorstehenden Hydrazons in Pyridin, oder aus Benzoylchinonoxim und Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat. Gelbe Nadeln, unl. in allen Lösungsmitteln. — *Azoxybenzol-4,4'-disazoformanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(O) N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Bildet sich beim Stehen alkal. Lsgg. des Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazons (s. Einleitung); schneller beim Durchleiten von Luft oder bei Zusatz von H_2O_2. Orangerote Nadeln aus Eg. F. 229—230° unter Zers. — *Toluchinonoxim-3-phenylcarbaminsäurehydrazon-6*, $HON : (C_6H_3 \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Nitroso-o-kresol und Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat in verd. A. auf dem Wasserbad. Braunes Kristallpulver, swl. in sd. A. Zers. sich bei ca. 225°. — *Toluchinonoxim-2-phenylcarbaminsäurehydrazon-5*, $HON : (C_6H_3 \cdot CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Analog aus Nitroso-m-kresol. Gelbes Pulver aus A. Verpufft bei 228—229°. — *Thymochinonoxim-2-phenylcarbaminsäurehydrazon-5*, $HON : (C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Analog aus Nitrosothymol bei längerem Kochen. Gelbe Nädelchen aus Lg. F. 234°, unl. in

verd. Alkali. — *Thymochinonoxim-3-phenylcarbaminsäurehydrazon-6*, HON : $(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7)$: N·NH·CO·NH·C_6H_5. Analog aus Nitrosocarvakrol. Gelbe Nädelchen aus Eg. F. 204—205°, unl. in verd. Alkali. — *α-Naphtochinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon*, HON : $C_{10}H_6$: N·NH·CO·NH·C_6H_5. Aus α-Naphtochinonoxim. Gelbe Kriställchen aus A. F. 242°; ll. in verd. Alkali. Die Lsg. wird an der Luft oder durch H_2O_2 nicht oxydiert.

D. Chinonoximbenzoylphenylhydrazone. *Chinonoximbenzoylphenylhydrazon*, HON : C_6H_4 : N·N(C_6H_5)CO·C_6H_5. Aus 5 g as-Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat in 50 ccm A. + 500 ccm W. mit einer Lsg. von 2,5 g Chinonoxim in 25 ccm A. + 250 ccm W. bei Zimmertemperatur. Lange, gelbgrüne Rhomboeder oder Blättchen aus Methylalkohol oder Bzl. F. 177°, ll. in Alkali. Die Lsg. oxydiert sich leicht unter Abscheidung von *Dibenzolazoazoxybenzol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(O) N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Orangegelbe Nadeln aus Eg. F. 218°. Dieselbe Verb. entsteht auch aus p-Nitroazobenzol durch Kochen mit Natriummethylatlsg. Chinonoximbenzoylphenylhydrazon liefert bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub Benzanilid und p-Phenylendiamin. Chinonoximbenzoylphenylhydrazon gibt beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in A. *Chinondioxim*, mit Eg. und HNO_2 beim Kochen *p-Nitroazobenzol*. — *Benzoylchinonoximbenzoylphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot COON : C_6H_4 : N \cdot N(C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzoylchinonoxim und as-Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat in A. beim Kochen. Orangerote Blättchen aus A. F. 187—188°. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. KOH ebenfalls Dibenzolazoazoxybenzol (s. oben). Beim Kochen mit Eg. und HNO_2 verharzt es völlig. — *Benzoyltoluchinonoxim-2-benzoylphenylhydrazon-5*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot ON : (C_6H_3 \cdot CH_3) : N \cdot N(C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzoyltoluchinonoxim-2 analog. Es entstehen zwei verschiedene Verbb. die wahrscheinlich Raumisomere des Hydrazons darstellen. Rote Nadeln vom F. 190°, ll. in sd. A. und Blättchen (aus Chlf.) vom F. 202°, wl. in sd. A. — *2,2'-Dimethyl-4,4'-dibenzolazoazoxybenzol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot (C_6H_3 \cdot CH_3) \cdot N(O) N \cdot (C_6H_3 \cdot CH_3) N : N \cdot C_6H_5$. Aus vorstehendem Hydrazon beim Erwärmen mit alkoh. KOH. Braune Nadeln aus Eg. F. 158°. — *Benzoylthymochinonoxim-2-benzoylphenylhydrazon-5*, $C_6H_5 \cdot COON : (C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7) : N \cdot N(C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$. Aus äquimolekularen Mengen Benzoylnitrosothymol u. as-Benzoylphenylhydrazinchlorhydrat in A. beim Kochen. Orangegelbe Blättchen aus A. F. 183°. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. KOH *2,2'-Dimethyl-5,5'-diisopropyl-4,4'-dibenzolazoazoxybenzol*, $[C_6H_5 \cdot N : N(C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7)N]_2O$. Dunkelrote Nadeln aus Eg. F. 147°. (Liebigs Ann. **343**. 176—207. 20/12. [22/10.] 1905. Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

R. Gnehm u. W. Schröter, *Beiträge zur Kenntnis der Indamine und Thiazine.* Als Fortsetzung von Gnehm u. Bots (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 161; C. **1904**. I. 1267) und Gnehm u. Weber (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 223; C. **1904**. I. 1268) bereiteten die Vff. zum Zweck des Studiums der Sulfinfarbstoffdarst. weitere Leukoverbb. von Indaminen u. Indophenolen unter Anwendung von Nitrosoverbb. sekundärer Amine. Versuche zur Synthese von Schwefelfarbstoffen aus Thiazinderivaten blieben ohne Erfolg.

Über symmetrisch dialkylierte Diaminodiphenyl- und -ditolylamine. Monomethyl- und Monoäthylanilin, Monomethyl- u. Monoäthyl-o-toluidin liefern die gesuchten Leukoderivate am besten über die entsprechenden Indamine. Man lagert die auf dem üblichen Wege dargestellten Nitrosamine mit HCl um, was bei Methyl- u. Äthylphenylnitrosamin am besten mit 2 Tln. alkoh HCl (vgl. Fischer, Hepp, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2991), bei Methyl- u. Äthyl-o-tolylnitrosamin mit

kons. wss. HCl erfolgt, reduziert die Chlorhydrate der Nitrosobasen mit Zn-Staub und HCl und oxydiert die erhaltenen p-Diamine mit entsprechenden Komponenten zu Indaminen, die mit H_2S Diphenylaminderivate geben. Das Gelingen der Indaminbildung ist bedingt durch Reinheit der Komponenten, weshalb man das Diamin erst isoliert und rektifiziert, durch Anwendung der durch die Gleichung:

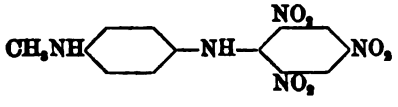
$$CH_3NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot NHCH_3 + 2NaOCl = CH_3NH\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:NCH_3 + 2NaCl + 2H_2O$$

geforderten Mengen der Komponenten und des Oxydationsmittels in völlig gelöstem Zustande (Monamin in überschüssigem Eg.), durch nicht zu grofse Konzentration und tiefe Temperatur.

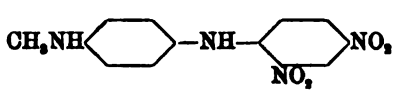
p-Aminomonomethyl-o-toluidin, farbloses, dickes Öl, erstarrt bei —20° noch nicht, Kp. 276—276,5°; oxydiert sich an der Luft unter Braunfärbung. — $(C_8H_{12}N_2)_2\cdot H_2SO_4$, feine, weifse, beständige Nadeln (aus verd. A.). — *Symm. Dimethyl-p-diaminodiphenylamin*, $C_{14}H_{17}N_3$ = $CH_3NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH(CH_3)$; farblose, glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Lg.-PAe.), F. 115° (korr.); ll. in Chlf. u. Aceton, weniger in Ä., A., Bzl., Toluol u. h. Lg., unl. in k. PAe.; oxydiert sich feucht rasch an der Luft u. wird gelblich bis braunblau. — $C_{14}H_{17}N_3\cdot 2HCl$; bräunlich schillernde Blättchen (aus A.-Lg.), F. 225—227° (korr.) nach vorherigem Aufschäumen. — *Acetylderivat*, $C_{14}H_{14}N_3(C_2H_3O)_3$; glänzende, weifse Blättchen (aus A.-W.), F. 245° (korr.); unl. in W., sll. in A. und Methylalkohol, Eg. und Essigester. — *Symm. Diäthyl-p-diaminodiphenylamin*, $C_{16}H_{21}N_3$ = $C_2H_5NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NHC_2H_5$, gleicht in seinen Eigenschaften der Methylverb., hat aber bessere Löslichkeit. — $C_{16}H_{21}N_3\cdot 2HCl$; Kristalle (aus A.-Lg.), ähnlich der Methylverb.; F. 217—218° (korr.). — *Acetylderivat*, $C_{16}H_{18}N_3(C_2H_3O)_3$, gleicht der Methylverb.; F. 207° (korr.). — Die entsprechenden Ditolylaminderivate sind wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nicht faßbar, ebensowenig ihre Chlorhydrate, Acetate u. Oxalate; dagegen glückte die Darst. der Jodhydrate u. Benzoylderivate. Bei diesen Basen, besonders beim Äthylderivat, besteht zum Unterschied von den Diphenylaminbasen die Tendenz zur B. dreisäuriger Salze. — Das Dijodhydrat des *symm. Dimethyl-p-diaminoditolylamins*, $C_{16}H_{21}N_3\cdot 2HJ$, entsteht neben dem Trijodhydrat durch Oxydation von Monomethyl-p-amino-o-toluidin u. Monomethyl-o-toluidin mit NaOCl, Reduktion des entstandenen Indamins mit $SnCl_2$, Entzinnung mit H_2S, Konzentration und Zusatz von KJ; fast weifse Nadeln (aus A.-Lg.), F. 242°. — *Bensoylderivat*, $C_{16}H_{18}N_3(COC_6H_5)_3$, weifses, klebriges Pulver (aus verd. A.), erweicht bei ca. 60°, schm. über 90° vollständig; ll. in Methylalkohol, A., Essigester, Aceton, Pyridin, weniger in Chlf., unl. in k. W. — Das Trijodhydrat des *symm. Diäthyl-p-diaminoditolylamins*, $C_{18}H_{25}N_3\cdot 3HJ$, entsteht analog wie das Dijodhydrat der Methylverb.; glänzende, orangegelbe Blättchen mit $2H_2O$, F. 120—122° (korr.); swl. in HJ-haltigem W., dissociiert in reinem W. und oxydiert sich unter Grünfärbung. — *Bensoylverb.* $C_{18}H_{22}N_3(COC_6H_5)_3$, hat dieselben Eigenschaften wie die entspr. Methylverbindung.

Monomethyl-p-phenylendiamin vereinigt sich in alkoh. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Pikrylchlorid u. 1,2,4-Chlordinitrobenzol unter HCl-Austritt; mit o- u. p-Mononitrobenzol erfolgt auch unter Druck keine Kondensation. — *Trinitrophenylmonomethyl-p-phenylendiamin*, $C_{13}H_{11}O_6N_5$ = (I.); dunkelbraunrote, metallglänzende Blättchen, F. 188° (korr.); sll. in Aceton, Chlf., Amylalkohol, Eg., Nitro-

I.



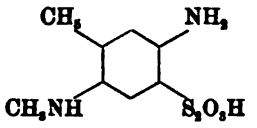
III.



bzl., ll. in Bzl. und Toluol, wl. in A., Lg., PAe., unl. in W. — *Dinitrophenylmonomethyl-p-phenylendiamin*, $C_{12}H_{11}O_4N_4$ = (II.), ist in A. leichter l. als das Trinitroderivat, dem es im Aussehen und Verhalten gleicht. F. 153° (korr.).

Symm. Diäthyl-p p′-diaminodiphenylamin gibt mit Chlorschwefel in Bzl. einen graugrünen, nicht umkristallisierbaren Nd., wahrscheinlich ein labiles Additionsprod. Trinitrophenylmonomethyl-p-phenylendiamin kondensiert sich mit Chlorschwefel bei Ggw. von K-Acetat unter B. eines Gemisches verschiedenartiger Verbb.

Über Thiazinderivate. Da im Immedialreinblau der Komplex des Methylenvioletts enthalten ist, versuchten die Vff. die Darst. eines amidierten Thiazins, in das sich vielleicht durch Diazotieren u. Behandeln mit Xanthogenaten, Thiocarbonaten oder Cupronatriumthiosulfat Schwefel einführen liefse. — *Monomethyltoluylendiaminthiosulfosäure-(1,2,4,5)*, $C_{15}H_{20}N_4S$ = (III.), entsteht aus Monomethyl-p-amino-o-toluidinsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, $Na_2S_2O_3$, Essigsäure u. $K_2Cr_2O_7$; schwach grüne Kriställchen, F. 212 bis 213°. Die Oxydation dieser Thiosulfosäure mit m-Aminophenol durch Hypochloridlsg. führt jedoch zu keiner Indophenyl- oder Indaminthiosulfosäure, sondern vielleicht direkt zu einem Thiazin. —

III. 

Durch Reduktion des als Mononitroverb. des Methylenblaues aufgefafsten *Methylengrüns* mit Zn-Staub in verd. Essigsäure und H_2S erhält man *Aminoleukomethylenblau*, $C_{16}H_{20}N_4S$; schwach grüngelbe Nadeln (aus sd. Lg.), F. 143—145°; ll. in Bzl.; oxydiert sich sehr leicht an der Luft. Die primäre Aminogruppe läfst sich durch Diazotierung nur qualitativ nachweisen. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 1—20. 22/12. 208. 10/2. [Oktober.] 1905. Zürich. Polytechnikum.) BLOCH.

J. Bishop Tingle, *Die Darstellung von Benzonitril.* Von **E. J. Hoffman** und **W. A. Syme** ausgeführte Unterss. der bisher vorgeschlagenen Methoden zur *Darst. von Benzonitril* haben ergeben, dafs die Ausbeuten bei der Darst. aus Benzamid u. P_2O_5 (HOFMAN und BUCKTON, LIEBIGs Ann. **100**. 155) am gröfsten sind (95% der Theorie). Am billigsten ist das Prod. bei Darst. aus Benzoesäure und Bleithiocyanat (KRÜSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1766), doch ist bei der letzteren Methode die längste Zeit (10 Stdn. für die Darst. von 100 g) erforderlich. Nach der ersteren Methode kann das gleiche Quantum in 1 Stunde erhalten werden. (Amer. Chem. J. **35**. 87—88. Jan. JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

W. Borsche und **W. Lange**, *Über Hexahydrothiophenol* [*R-Hexylmerkaptan*]. Die Vff. haben das in ihrer früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2766; C. **1905**. II. 1092) kurz erwähnte *Hexahydrothiophenol* (s. nebenst. Formel) eingehend untersucht. Man läfst das aus 10 g hexahydrobenzolsulfosaurem K und PCl_5 erhaltene, rohe Sulfochlorid, $C_6H_{11}\cdot SO_2Cl$, in eine auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 20 g granuliertem Zn u. 40 g rauchender HCl eintropfen. Das mit Wasserdampf übergetriebene Thiophenol (Ausbeute 40—50%) ist ein stark lichtbrechendes Öl von Merkaptangeruch, sd. bei 158—160° und ist leichter als W. — $C_6H_{11}S\cdot HgCl$. Kristallinischer Nd., aus der alkoh. Lsg. des Merkaptans durch alkoh. $HgCl_2$ dargestellt, ist im H_2SO_4-Bade unschmelzbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. — Bei 3-stdg. Kochen von R-Hexylbromid, $C_6H_{11}Br$, mit einer alkoh. Lsg. von KHS u. anschliefsender Dest. auf dem Wasserbade wird als Hauptreaktionsprod. das *Cyklohexen* (D. 0,809) erhalten. Aus dem Destillationsrückstand lassen sich durch Dest. mit Wasserdampf neben unverändertem Bromid nur geringe Menge Merkaptan isolieren. — Noch glatter als die Br-Verb. wird Jod-R-hexan durch alkoh. KHS in R-Hexen übergeführt; das Mer-

$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH\cdot SH$

kaptan entsteht nur in sehr geringer Menge. — Auch aus dem widerstandsfähigeren Chlor-R-hexan werden nach dem gleichen Verf. keine nennenswerten Mengen Merkaptan gewonnen.

Bei mehrstündigem Kochen von 32,6 g R-Hexylbromid mit einer Lsg. von 32 g Kaliumxanthogenat in 200 ccm A., Abdest. des A. und unverändertem Bromid und nachfolgender Dest. mit Wasserdampf werden als Reaktionsprodd. ein schweres, gelbes, flüchtiges Öl und eine nichtflüchtige, gelbe, kristallinische Verb. erhalten. Das flüchtige Öl ist das *R-Hexylxanthogenat* vom Kp_{16}. 150—153°, $C_6H_{11}S \cdot CS \cdot OC_2H_5$, und gibt beim Einleiten von NH_3 in seine absol.-alkoh. Lsg. das R-Hexylmerkaptan in so geringer Ausbeute, daſs dieses Verf. der Darst. aus dem Sulfochlorid kaum überlegen ist. — Durch Umkristallisieren der nicht flüchtigen Verb. aus A. wird der *Trithiokohlensäuredi-R-hexylester*, $CS(S \cdot C_6H_{11})_2$ (vgl. dazu BIILMANN, LIEBIGs Ann. **339**. 355; C. **1905**. II. 25), in gelben, bei 75—76° schm. Nadeln erhalten; er ist unl. in W., ll. in h. A. und Ä. — Er wird auch bei eintägigem Kochen einer Lsg. von 10 g Kaliumsulfocarbonat in 40 ccm 75%ig. A. mit 16,3 g R-Hexylbromid u. Umkristallisieren des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteils des Reaktionsprod. erhalten. — Das Na-Merkaptid, aus 4 g R-Hexylsulfhydrat, 0,8 g Na und 15 ccm absol. A. erhalten, gibt bei ½-stdg. Erwärmen seiner alkoh. Lsg. mit CH_3J auf dem Wasserbade das *Methyl-R-hexylsulfid*, $C_6H_{11} \cdot S \cdot CH_3$; leichtbewegliches Öl von höchst widerwärtigem Geruch, Kp. 179—180°. — Durch Erwärmen von 2,4 g Methyl-R-hexylsulfid, 3 g CH_3J und 5 ccm W. auf dem Wasserbade und Einengen der Lsg. wird das *Jodid*, durch Zers. seiner wss. Lsg. mit Ag_2O u. Einengen der Lsg. das *Dimethyl-R-hexylsulfoniumhydroxyd*, $C_6H_{11} \cdot S(CH_3)_2 \cdot OH$, in sehr hygroskopischen, bei ca. 80° schm. Kristallen gewonnen. — Chlorid. Sehr zerfliefsliche Kristalle, F. ca. 90°. — $C_9H_{17}SJ$. Hygroskopische Spiefse, F. 102°, sll. in Methylalkohol und A., wl. in Ä. — $(C_6H_{17}SCl)_2PtCl_4$. Rote Nädelchen aus h. W., F. 136°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 392—97. 10/2. [22/1.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

P. A. A. F. Eyken, *Über die Anwesenheit von Guajol in einem geruchreichen Holz aus la Nouvelle Guinée.* Das unter dem Namen Kajoe garoe aus la Nouvelle Guinée bei Macassar in den Handel gebrachte Holz, das wahrscheinlich von einer Koniferenart stammt, liefert bei der Wasserdampfdest. ein grofsenteils zu einer kristallinen M. erstarrendes Öl von sehr angenehmem Geruch. Die Kristalle, durch Abpressen zwischen Papier vom Öl befreit, aus A. glänzende Prismen oft von 1,5—2 cm Länge schm. bei 93°, enthalten 81,08% C und 11,71% H, ihr Mol.-Gew. liegt zwischen 206 und 227, ihre alkoh. Lsg. ist linksdrehend: $[\alpha]^{17} = -30°$, der Kp. liegt bei 289°, und auch das sonstige Verhalten lassen es mit Guajol, $C_{15}H_{26}O$, dem kristallinen Prod. aus Guajakholz identisch erscheinen. In den ersten Destillationsprodd. eines mehrere Jahre aufbewahrten Öles konnte Vf. Ameisen- u. Essigsäure nachweisen, aus den höher sd. Teilen trennte er eine Fraktion mit Kp. 180 und eine mit Kp. 210—215° und $[\alpha]_D = +7,5°$. Ein frisch destilliertes Öl von grünlicher Farbe und angenehmem Geruch war sehr dickflüssig, zeigte saure Rk., war rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{17} = +10°$, und erstarrte leicht zu einer Kristallmasse, aus der dieselben Guajolkristalle in derselben Weise wie aus dem älteren Öl gewonnen wurden. Die Dest. bei 17 mm lieferte 4 Fraktionen, deren niederst sd. bei 160 bis 165° überging und nach kurzer Zeit fest wurde, die Fraktion 165—175° erstarrte nach einigen Tagen, Fraktionen 175—180° und 180—190° blieben fl. Alle Fraktionen waren aber noch rechtsdrehend, woraus hervorgeht, daſs sich die Gewinnung des Guajols aus dem Öl durch Dest. nicht empfiehlt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**. 40—43. Utrecht. Lab. de Chim. org. de l'Univ.) LEIMBACH.

P. A. A. F. Eyken, *Über das Öl aus dem Holz von Gonystylus Miquelianus, T. und B.* Das Holz von Gonystylus Miquelianus T. und B. steht unter den Hölzern, welche beim Verbrennen einen angenehmen Geruch verbreiten und bei den Malaien „Kajoe garoe" genannt werden, an erster Stelle. Frisch gehauen riecht es nicht, sondern entwickelt den Geruch erst nach einiger Zeit. Das Prod. der Wasserdampfdest. erstarrt zu einer kristallinen M. mit F. 66—68° u. sd. bei 280 bis 290°. $[\alpha]_D = +35°$. Nach der Behandlung der äth. Lsg. mit K_2CO_3 wurde der Rückstand destilliert u. in 2 Fraktionen mit $[\alpha]_D = +30°$ u. $[\alpha]_D = +38{,}75°$ aufgefangen. Unter dem Einfluſs von sd. W. erlitt das Prod. eine Zers. Durch Umkristallisieren aus A. und Dest. im Vakuum wurden die bei 66—68° schm. Kristalle weiter gereinigt und als *Gonystylol*, $C_{15}H_{26}O$, mit Kp_{17}. 164—166°, F. 82°, Mol.-Gew. 228 bezw. 232 und mit $[\alpha]_D^{17} = +30°$, also mit demselben Grad der Drehung, nur im umgekehrten Sinn als das Guajol bestimmt. Mit dem 2—3fachen seines Gewichts an Ameisensäure erhitzt, liefert es *Gonystylen*, $C_{15}H_{24}$, eine farblose, ziemlich bewegliche Fl., die bei der Abkühlung nicht fest wird, Kp_{17}. 137—139°. D^{17}. 0,9183. $[\alpha]_D^{17} = +40°$, wobei Erwähnung verdient, daſs $[\alpha]_D^{20}$ für Guajen, dem KW-stoff aus Guajol = —40°. Mol. Refr. 66,7 (ber. für $C_{15}H_{24}$ mit zwei doppelten Bindungen 66,15). Mit HCl und HBr in Ä. liefert Gonystylen einen sirupösen Rückstand, äth. Br-Lsg. entfärbt es. Die B. eines Alkohols nach der Methode von BERTRAM u. WALBAUM konnte nicht beobachtet werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **25**. 44—47. Utrecht. Lab. de Chim. org. de l'Univ.) LEIMBACH.

Edgar Herbst, *Über die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Parakautschuk.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach älteren Angaben (SPILLER, J. Chem. Soc. London **18**. 44; J. f. pr. Chem. [1] **94**. 502; WEBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 783; C. **1900**. I. 859) scheint Kautschuk durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert zu werden; er muſs ein viel milderes Mittel zur Aufspaltung des Kautschukmoleküls sein, als Permanganat oder das von HARRIES benutzte Ozon. Obige Annahme findet durch die Verss. des Vfs. ihre Bestätigung. — Eine Lsg. von 6,0004 g nach HARRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1198; C. **1905**. I. 1244) gereinigten Parakautschuk in 600 ccm Bzl. wurde 140 Stdn. unter Durchleiten eines trocknen Luftstromes und Ersatz des verdunstenden Bzl. gekocht, die Lsg. von dem in geringer Menge ausgeschiedenen, in organischen Lösungsmitteln fast unl. Harze getrennt und der nach dem Abdest. des Bzl. verbleibende sirupöse Rückstand mit PAe. ausgezogen, wobei der gröſste Teil in Lsg. ging. Die PAe.-Lsg. hinterlieſs beim Eindampfen eine sirupöse, rotbraune *Verb.* $C_{10}H_{16}O$ von aromatischem Geruch. Der in PAe. unl. Anteil wurde durch viermaliges Umfällen aus Bzl.-Lsg. mittels PAe. als amorphe, blaſsgelbe, zerreibliche M. von der Zus. $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten, die schwach aromatischen Geruch besaſs. Durch Eindampfen der PAe.-haltigen Bzl.-Mutterlaugen und Trocknen des Rückstandes im Vakuum wurde diese Verb. mit wesentlich modifizierten physikalischen Eigenschaften als spröde, harte, glasglänzende, schellackähnliche M. gewonnen. Sie zeigte groſse Ähnlichkeit in der Zus. mit dem von SPILLER (l. c.) beschriebenen Oxydationsprod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 523—25. 10/2. [31/1.] Wien. Lab. der Österr.-Amerikan. Gummifabrik.) SCHMIDT.

Jules Schmidlin, *Chemische und thermochemische Untersuchungen über die Konstitution der Rosaniline.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1903**. II. 375. 574. 724; **1904**. II. 334. 444. 1126. 1224. 1309. 1572. 1653; **1905**. I. 95. 96. 127.) Nachzutragen ist folgendes. *Rosanilintrichlorhydrat*, $(HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4)_2C : C_6H_4 : NH_2Cl$, durch Lösen des Monochlorhydrats in nicht zu konz. HCl u. Trocknen der sich abscheidenden Kristalle im Vakuum über KOH bis zum Verschwinden des HCl-Geruches, schwarze, schwach grünlich reflektierende Kristalle, beständig bei

gewöhnlicher Temperatur, fast unl. in konz. HCl. — *Rosatoluidintrichlorhydrat*, $(HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4)_2C : C_6H_3 \cdot CH_3 : NH_2Cl$, gleicht dem vorhergehenden Salz, ist jedoch etwas leichter l. in konz. HCl, als dieses. — *Rosatritoluidintrichlorhydrat*, $(HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3)_2C : C_6H_3 \cdot CH_3 : NH_2Cl$, durch Erhitzen des Trichlorhydrats des Tetraoxycyklohexanrosatritoluidins auf 50—60°, oder durch Sättigen einer Lsg. des Rosatritoluidincarbinols in wasserfreiem Ä. mit HCl-Gas, schwarze, aufserordentlich hygroskopische Kristalle, sll. in konz. HCl. — *Hexamethylrosanilintrichlorhydrat*, $[HCl \cdot N(CH_3)_2C_6H_4]_2C : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$, besser als Dichlorhydratchlormethylat bezeichnet, erhalten durch sehr langsame Einw. von HCl-Gas auf fein pulverisiertes, zuvor im Vakuum bei 130° getrocknetes Monochlorhydrat, bis das Prod. rot geworden ist u. Aufbewahren desselben im Vakuum bis zum Verschwinden des HCl-Geruches, violettschwarzes Pulver, sll. in konz. HCl, zerfliefst an feuchter Luft unter starker Entfärbung (B. des Tetraoxycyklohexanderivates). Das korrespondierende Tribromhydrat entfärbt sich an der Luft vollständig, ist also noch weniger beständig, als das Trichlorhydrat.

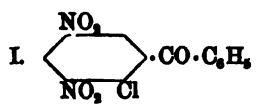
Chinon absorbiert in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur HCl (1 Mol. auf 2 Mol. Chinon) unter B. eines schwarzblauen Körpers, der sich aus Ä. in schwarzen Kristallen abscheidet. Läfst man verflüssigte HCl längere Zeit unter Druck auf Chinon einwirken, so bildet sich *Chlorhydrochinon*.

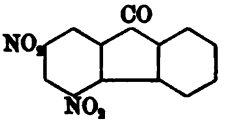
Das bei der Einw. von Na auf CCl_4 und Chlorbenzol neben Diphenyl u. Triphenylmethan entstehende *Hexaphenyläthan* dürfte *Diphenylmethyltetraphenylmethan* (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4709; C. **1905**. I. 366) sein u. sich gemäfs der Gleichung: $(C_6H_5)_3C \cdot Cl + (C_6H_5)_3CH = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$ bilden. (Ann. Chim. Phys. [8] **7**. 195—279. Febr.) DÜSTERBEHN.

Fritz Ullmann und **J. Broido**, *Über Chlordinitrobenzophenon und dessen Umwandlung in Dinitrophenylakridinderivate*. Vor kurzem haben ULLMANN u. ERNST (S. 681) aus Chlornitrobenzophenon u. aromatischen Aminen Nitroarylaminobenzophenonderivate erhalten, die unter Wasserabspaltung in Phenylakridine übergehen. Analog dem Mononitrokörper verhält sich das *2-Chlor-3,5-dinitrobenzophenon*. Da sein Chloratom aufserordentlich labil ist, verlaufen die Umsetzungen mit aromatischen Aminen rasch, bei niederer Temperatur und in fast quantitativer Ausbeute. — Das *2-Chlor-3,5-dinitrobenzophenon* (L.) entsteht beim Kochen von 5 g 2-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 235; C. **1901**. II. 289; Gaz. chim. ital. **32**. I. 526; C. **1902**. I. 581) und 5,3 g PCl_5 mit 20 ccm Bzl., Eintragen von 5 g $AlCl_3$ in die erkaltete Lsg. und Zerlegung des Reaktionsprod. mit Eis; gelbe Nadeln aus Eg., F. 149°; unl. in W. und Lg., wl. in A., Eg., Bzl. u. Amylalkohol, reichlicher beim Erwärmen, ll. in sd. Chlf. — Beim Kochen einer Lsg. von 2 g des Ketons in 50—60 ccm A. mit einer konz. wss. Lsg. von 0,52 g NaOH wird das *2-Oxy-3,5-dinitrobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$, erhalten. Gelbliche Nädelchen aus A., F. 116°; unl. in W., l. in Bzl., Ä. und Eg., sll. in Chlf., ll. in sd. A., wl. in sd. Lg. Die Lsgg. in konz. H_2SO_4 und in verd. NaOH sind gelb gefärbt. — Na-Salz. Orangegelbe, bitterschmeckende Nädelchen, zers. sich gegen 318°. — Die Lsg. von 2 g des Ketons in 15 ccm Bzl. gibt bei 24-std. Stehen mit 2,2 g einer 10%igen Na-Methylatlsg. das *2-Methoxy-3,5-dinitrobenzophenon*, $C_{14}H_{10}O_6N_2$; Kristalle aus Methylalkohol, F. 83°; unl. in W., in der Siedehitze l. in Lg., Methylalkohol und A., ll. in Bzl., A. und Eg., sll. in Chlf. — Durch Einleiten von NH_3 in die sd. amylalkoh. Lsg. des Ketons erhält man das *2-Amino-3,5-dinitrobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH_2$. Gelbbraune Nadeln aus Amylalkohol oder Eg., F. 166°; unl. in W., swl. in Lg. und Ä.; in der Siedehitze wl. in A., besser in Chlf., Bzl. und Eg. mit gelbbrauner Farbe.

Durch Diazotieren von 2,5 g des Aminobenzophenons in 20 ccm konz. H_2SO_4

und 2,5 ccm W. mit einer Lsg. von 1,5 g $NaNO_2$ in 10 ccm konz. H_2SO_4 u. 2 ccm W. und Erwärmen der Diazolsg. auf 80—85° bildet sich das *2,4-Dinitrofluorenon* (II.); gelbe, sternförmig gruppierte Nadeln aus sd. Eg., F. 197°; ll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Eg., swl. in A. und Ä., l. in konz. H_2SO_4. Die Lsgg. sind gelb gefärbt. — Das *2-Äthylamino-3,5-dinitrobenzophenon*, $C_{15}H_{13}O_5N_3$, aus einer alkoh. Äthylaminlsg. und Chlordinitrobenzophenon in Bzl. dargestellt, kristallisiert aus A. in citronengelben, bei 104° schm. Blättchen, ist ll. in Bzl. und Chlf., wl. in A., Eg. u. Ä., reichlicher beim Erwärmen. — Durch Eintragen von 2 g Cu in die auf 150° erwärmte Lsg. von 2 g Chlordinitrobenzophenon in 2 ccm Nitrobenzol und Erhitzen des Gemisches auf 200° entsteht das *1,1'-Dibenzoyl-3,5,3',5'-tetranitrobiphenyl*, $[C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)_2—]_2$, braune Kristalle aus Bzl.-Lg., F. 186°, ll. in Bzl., Chlf. u. sd. Eg., wl. in A. u. Ä. — Beim Erwärmen mit Anilin gibt das Keton das *2-Phenylamino-3,5-dinitrobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$; orangerote, bei 206° schm. Nadeln; swl. in A., Ä. und Lg.; wl. in Bzl. und Eg.; ll. in sd. Chlf.; die Lsgg. sind orangegelb gefärbt. — Bei 1-stünd. Erwärmen mit der zehnfachen Menge konz. H_2SO_4 geht das Diphenylaminderivat in *2,4-Dinitro-9-phenylakridin* (III.) über; citronengelbe, bei 240° schm. Nädelchen, unl. in W. und Lg., wl. in Ä.





und A., ll. in sd. Chlf., Bzl. und Eg.; l. in konz. H_2SO_4 u. konz. HCl mit orangegelber Farbe; aus den Lsgg. in konz. Säuren wird die Base durch W. in gelben Flocken gefällt. — Bei der Reduktion der Lsg. von 3 g der Dinitroverb. in 36 ccm konz. HCl mit 20 g $SnCl_2$ und 15 ccm HCl scheidet sich das *Chlorhydrat des Diaminophenylakridins* in gelbbraunen Kristallen aus. Diese werden in W. unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure gel.; aus der durch Verd. mit W. u. Kochen vom Zinn befreiten Lsg. wird durch KNO_3 das *Nitrat* gefällt. Das aus letzterem Salz durch Alkali erhaltene *2,4-Diamino-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{15}N(NH_2)_2 \cdot C_6H_5$, kristallisiert aus Bzl.-Lg. in orangegelben bis braunen Kristallen vom F. 159°; ll. in sd. A. und k. Bzl. mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; wl. in Lg. Aus der roten Eg.-Lsg. werden durch NH_3 gelbbraune Flocken gefällt, deren orangegelbe äth. Lsg. grün fluoresziert. Die gelb gefärbte und grün fluoreszierende Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit W. unter Verschwinden der Fluoreszenz dunkler; die orangegelbe Lsg. in konz. HCl färbt sich auf Zusatz von W. rötlich. — $C_{19}H_{15}N_3 \cdot HNO_3$. Braune Kristalle aus verd. Essigsäure, wl. in sd. W., ll. in sd. A., mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz. — *Diacetylverb.*, $C_{19}H_{13}N_3(COCH_3)_2$. Gelbbraune Nädelchen, F. 232—233°, swl. in sd. A. und Ä., l. in Eg. mit orangegelber Farbe; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert grün; die orangegelbe Lsg. in konz. HCl wird durch W. nicht gefällt.

Bei einstünd. Kochen von 2 g Chlordinitrobenzophenon u. 2 g α-Naphtylamin in 70—80 ccm A. entsteht das *3,5-Dinitro-2-α-naphtylaminobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Orangerote, bei 190° schm. Nadeln aus Eg.; wl. in Ä., Lg., Eg. und A., ll. in Chlf. und Bzl. — Das α-Naphtylaminderivat gibt bei einstünd. Erhitzen mit der 10-fachen Menge konz. H_2SO_4 auf 90—100° das *2',4'-Dinitro-9-phenyl-2,1-naphtakridin* (IV.); gelbe Kristalle, aus Anilin durch A. gefällt; F. 315°, swl. in sd. A. und Ä., wl. in Eg., l. in sd. Bzl. und sd. Chlf.; aus der orangeroten Lsg. in konz. H_2SO_4 wird die Base durch W. flockig gefällt. — Das *3,5-Dinitro-β-naphtylaminobenzophenon*, $C_{23}H_{15}O_5N_3$, analog dem α-Derivat dargestellt, kristallisiert aus Eg. oder Amylalkohol in orangeroten, bei 208° schm. Nädelchen, ist unl.

in Ä. und Lg., wl. in sd. A. und in Bzl., zl. in Eg. und Chlf. Die Lsgg. sind orange gefärbt. — Das *2',4'-Dinitro-9-phenyl-1,2-naphtakridin*, $C_{22}H_{13}O_4N_3$, entsprechend dem 2,1-Derivat dargestellt, bildet gelbe Kristalle vom F. 320°; zwl. in sd. Eg., leichter in Bzl. und Chlf., swl. in A., Ä. und Lg.

Aus Chlordinitrobenzophenon und überschüssigem p-Phenylendiamin in sd., amylalkoh. Lsg. wird das *3,5-Dinitro-2-p-aminoanilinobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, erhalten; braunviolette bis rotbraune Nadeln aus Toluol, F. 221°, swl. in Ä., Lg., A., ll. in sd. Toluol und Eg. mit gelbroter, braunstichiger Farbe. — Mit konz. H_2SO_4 gibt das Keton bei 90—100° das *2,4-Dinitro-7-amino-9-phenylakridin*, $C_{19}H_9N(NO_2)_2(NH_2) \cdot C_6H_5$; rotviolette Nädelchen aus Anilin, F. oberhalb 360°, unl. in Ä., Lg. und A., wl. in sd. Toluol mit gelber Farbe; die rotviolette Lsg. in sd. Eg. und die gelbe in konz. H_2SO_4 trüben sich auf Zusatz von W. — Äquimolekulare Mengen von Chlordinitrobenzophenon u. p-Phenylendiamin geben in sd. Amylalkohol neben dem oben beschriebenen Kondensationsprod. das *3',5',3'',5''-Tetranitro-1',1''-dibenzoyldiphenyl-1,4-phenylendiamin* (V.), welches von

IV.

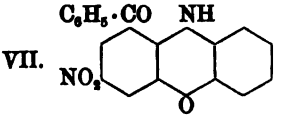
V.

jenem durch seine Schwerlöslichkeit in sd. Toluol getrennt wird. Ziegelrote Blättchen aus Anilin, F. 318°, unl. in W., A., Ä. u. Chlf., swl. in Toluol, Eg., wl. in sd. Anilin; l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. — Beim Erhitzen der Tetranitroverb. mit konz. H_2SO_4 auf 95—100° entsteht das *Tetranitrodiphenylchinakridin* (VI.); braunes Pulver, aus Anilin durch A. gefällt; schm. oberhalb 360°; unl. in W., Ä. und Lg.; swl. in sd. A., reichlicher in sd. Toluol mit gelber Farbe; wl. in Eg., die rotgelbe Eg.-Lsg. trübt sich auf Zusatz von W.

Aus Chlordinitrobenzophenon und o-Aminophenol in sd., amylalkoh. Lsg. entsteht das *3,5-Dinitro-2-o-oxyanilinobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$; gelbe Blättchen aus Amylalkohol, F. 233°; swl. in Bzl., Ä. und Chlf., wl. in sd. A., etwas leichter in Eg.; die Lsg. in NaOH ist rotbraun, die in konz. H_2SO_4 weinrot gefärbt. — Beim Erwärmen mit der zehnfachen Menge konz. H_2SO_4 geht das Oxybenzophenonderivat in *2,4-Dinitro-5-oxy-9-phenylakridin*, $C_{19}H_{10}N(NO_2)_2 \cdot OH$, über; rotbraunes Pulver, F. 233°; unl. in W., Ä. und Lg.; wl. in sd. A., ll. in sd. Eg. und sd. Toluol mit orangegelber Farbe; ll. in k. Chlf. Die Lsg. in NaOH ist rotbraun, die in konz. H_2SO_4 rot gefärbt; letztere trübt sich mit W. — Die sd., alkoh. Lsg. des Oxybenzophenonderivats gibt mit einem geringen Überschuß 10%ig. wss. NaOH das *3-Nitro-1-benzoylphenazoxin* (VII.). Rote Nädelchen, schm. nach

VI.

VII.

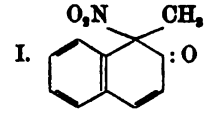


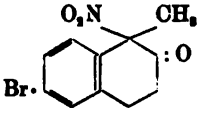
der Kristallisation aus Amylalkohol oder Toluol bei 217°; unl. in W., in der Siedehitze wl. in A. und Ä., ll. in sd. Bzl. und Chlf., die Lsgg. sind orangefarben; aus der tiefblauen Lsg. in A. u. konz. NaOH wird es durch W. gefällt. Die bordeauxrote Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erwärmen blau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 356—69. 10/2. [15/1.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der Technischen Hochschule.)

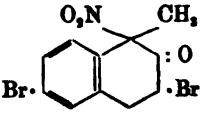
SCHMIDT.

K. Fries und **E. Hübner**, *Über 1-Methyl-2-naphtol und chinoide Abkömmlinge*

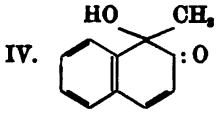
desselben. In ähnlicher Weise wie das Methylenbisphloroglucin (BOEHM, LIEBIGs Ann. **318**. 253; **329**. 269. 301; C. **1901**. II. 1344; **1904**. I. 794) läßt sich das *Di-2-naphtolmethan* mit Zinkstaub und Alkali spalten, wobei nach der Gleichung: $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH + H_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3 + C_{10}H_7(OH)$ *1-Methyl-2-naphtol* entsteht, während *p,p'-Diphenolmethan, asymm. p,p'-Diphenoläthan* und *Di-asymm.-m-xylenolmethan* von Zinkstaub in sd. alkal. Lsg. nicht verändert werden. — Das 1-Methyl-2-naphtol, ein niedrigeres Homologes des aus Santonin erhältlichen 1,4-Dimethyl-2-naphtols (CANNIZZARO, ANDREOCCI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **1894**. II. 359; WEDEKIND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1675; C. **98**. II. 347) bildet, ähnlich wie β-Naphtol, charakteristisch riechende Äther, tauscht mit NH_3 das OH gegen NH_2 aus und läßt sich zu Phtalsäure oxydieren. Mit Diazoniumsalzen kuppelt es ebenso wenig wie das 1-Methyl-2-naphtylamin; eintretende Halogenatome werden in die 6- u. 2,6-Stellung dirigiert. — Von salpetriger S. wird das 1-Methyl-2-naphtol ebenso wie seine Bromderivate in *o-Chinitrole* und *o-Methylenchinone* verwandelt. Die Verbb. I., II. und III. entstehen, wenn man äther. Lsgg. von

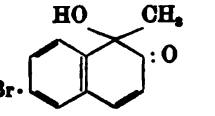


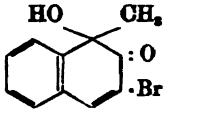




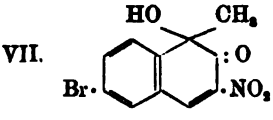
1-Methyl-, bezw. 1-Methyl-6-brom- und 1-Methyl-3,6-dibrom-2-naphtol mit N_2O_3-Gas, bezw. $NaNO_2$ + Eg. behandelt. Im Gegensatz zu den bereits bekannten p-Chinitrolen sind diese ersten Vertreter der *o*-Reihe bemerkenswert beständig; sie lassen sich unzers. umkristallisieren, und das Dibromprod. wird sogar von sd. A. nur langsam angegriffen. Bei der Reduktion liefern sie die ursprünglichen Methylnaphtole zurück. Beim Erhitzen über den F., sowie bei längerem Erwärmen mit Eg. spalten sie Stickoxyde ab und gehen in die *o-Chinole* IV., V. und VI. über.

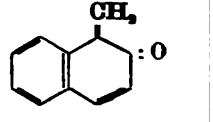






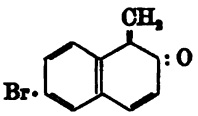
Diese neue Klasse von Verbb. zeigt im wesentlichen das Verhalten der schon bekannten p-Chinole. Die Löslichkeit in Alkali ist gering, bei der Reduktion bilden sich die Körper I.—III. zurück. — Verss., die *o*-Chinitrole durch Kochen mit HNO_3 in die Chinole umzuwandeln, führten nur beim Monobromderivat (aber auch hier nicht glatt) zum Ziel; unter gleichzeitiger Nitrierung entstand das 3-Nitro-6-brom-1,2-methylnaphtochinol (VII.), das von SO_2 zu 3-Nitro-6-brom-1-methyl-2-naphtol (VIII.), von Zn + HCl zu 3-Amino-6-brom-1-methyl-2-naphtol reduziert wurde. — Die Verb. VII. ließ sich auch durch Kochen von 6-Brom-1-methyl-2-naphtol mit HNO_3 gewinnen. — Die B. der *o-Methylenchinone* (IX. und X.) erfolgte recht glatt

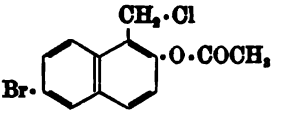


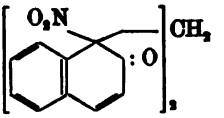


beim Zufügen von $NaNO_2$ zu Eg.-Lsgg. des 1-Methyl-, bezw. 1-Methyl-6-brom-2-naphtols, u. zwar wahrscheinlich nach voraufgehender Entstehung des Chinitrols. — Wie die p-Verbb. geben auch die o-Methylenchinole bei der Reduktion die zu Grunde liegenden Phenole; Erhitzen mit Alkoholen oder wss. Aceton führt zu alkalil. Verbb., während man mit Acetanhydrid, Acetylchlorid und Eg. alkaliunl. Stoffe erhält. Die Umsetzung erfolgt viel langsamer und weniger glatt als in der

p-Reihe; nur aus X. konnte mit Acetylchlorid ein kristallisierbares Prod. (XI.) erzielt werden. — Die so leichte B. chinoider Derivate aus dem 1-Methyl-2-naphtol veranlaſste die Vff., das Verhalten des Di-2-naphtolmethans gegen salpetrige S. zu prüfen; bei dieser Rk. haben ABEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3482; C. **93**. I. 308), sowie MÖHLAU und STROHBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 805; C. **1900**. I. 863) das 1-Nitroso-2-naphtol beobachtet; durch Mäſsigung der Einw. konnte jedoch das chinoide Methylendichinitrol XII. gefaſst werden, aus welchem das Methylendichinon, $C_{10}H_6<\overset{C}{\underset{O}{=}}\overset{C}{\underset{O}{=}}>C_{10}H_6$, erhältlich zu sein scheint.

X. 

XI. 

XII. 

Das *Di-2-naphtolmethan* erhält man in fast theoretischer Ausbeute, wenn man 100 g 2-Naphtol in 120 ccm A. mit 20 g kristallin. Na-Acetat und 55 ccm 40%ig. Formaldehydlsg. etwa 4 Tage sich selbst überläſst, dann absaugt und die Mutterlauge mit W. ausfällt. Das aus Eg. umgel. Prod. schmilzt bei 200°. — Überschichtet man eine essigsaure Lsg. desselben mit Ä. und trägt unter Eiskühlung allmählich Nitrit ein, so bildet sich in der äther. Schicht das *Methylendichinitrol* (XII.); Blättchen aus k. Aceton + W.; F. 115° unter Zers.; unl. in Alkali; ll. in Aceton, Chlf., schwerer in Ä.; wl. in h. A., Bzl., fast unl. in Bzn. — Das zu 50% der Theorie entstandene Prod. liefert beim mehrstdg. Kochen mit Eg. + Ä. eine rotbraune, in Alkali unl., leicht zers. Substanz, in welcher vermutlich das entsprechende Methylendichinon vorliegt; bei der Reduktion mit Zn + HCl erhält man das Dinaphtolmethan zurück. — Wird in eine 60° w. Lsg. des letzteren in Eg. oder A. trockenes HCl-Gas bis zur B. einer klaren, rotbraunen Lsg. eingeleitet, so fällt beim Erkalten eine braune, kristallin., doch sehr zers. *Verbindung* $C_{21}H_{16}O_2$ aus, die ein Zwischenprod. zwischen dem Dinaphtolmethan und dem *Dinaphtoxanthen*, $C_{10}H_6<\overset{CH_2}{\underset{O}{}}>C_{10}H_6$ sein dürfte. Letzteres entsteht, wenn man die Acetonlsg. der braunen Verb. mit W. vermischt, den Nd. mit verd. Alkali auszieht und das Unlösliche aus Aceton umkristallisiert; F. 199°.

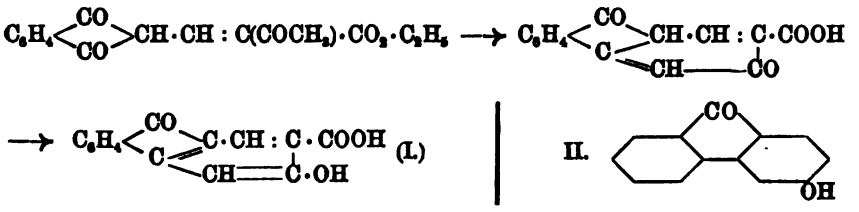
Kocht man 200 g Dinaphtolmethan, 200 g NaOH, 2 l W. und 250 g Zinkstaub 8 Stdn., so erfolgt Spaltung in ein sehr schwer trennbares Gemisch von β-Naphtol u. *1-Methyl-2-naphtol*; am besten behandelt man deshalb das erkaltete Rk.-Gemisch in der Kälte mit 56 ccm Formaldehydlsg., um das Naphtol wieder in Dinaphtolmethan umzuwandeln, und wiederholt dann Reduktion und Umsetzung mit Formaldehyd noch einige Male. Schlieſslich wird das aus der alkal. Fl. durch HCl gefällte Gemisch von Dinaphtolmethan u. Methylnaphtol mit viel W. ausgekocht, wobei sich nur das homologe Naphtol l. Ausbeute 185 g. Nadeln aus W.; F. 110°; ll. in A., Ä., Eg., Bzl., Chlf.; wl. in Bzn., sd. W.; unzers. destillierbar, flüchtig mit Wasserdampf; kuppelt nicht mit Diazoverbb.; wird von Salpetersäure zu *Phtalsäure* oxydiert. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{12}O_2$. Flache Prismen aus Bzn.; F. 66°. — Die Alkylierung läſst sich durch Behandeln der Alkalisalzlsgg. mit Alkyljodiden in A. bewirken: *Methyläther*, $C_{12}H_{12}O$. Blättchen aus Methylalkohol; F. 39°. — *Äthyläther*, $C_{13}H_{14}O$. Buntschillernde Blättchen aus A.; F. 50°. — Beide Äther haben einen charakteristischen, aber schwachen Geruch. — Die Bromierung des Methylnaphtols in k. Eg. führte je nach der Menge des angewandten Halogens zu einem Mono- oder zu einem Dibromderivat: *1-Methyl-6-brom-2-naphtol*, $C_{11}H_9OBr$. Nadeln aus Bzl.; F. 129°; ll. in Ä., Chlf., A., Eg., schwerer in Bzl.; wl. in Bzn.; die Oxydation mit HNO_3 ergibt *4-Bromphtalsäure*. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{11}O_2Br$. Nadeln aus Bzn.;

F. 88°. — *Äthyläther*, $C_{13}H_{13}OBr$. Flache Nädelchen aus A.; F. 66°. — *1-Methyl-3,6-dibrom-2-naphtol*, $C_{11}H_8OBr_2$. Nadeln aus wenig Bzl.; F. 180°, ll. in Ä., Aceton, Chlf.; l. in h. A.; swl. in Bzn., W.; wird aus der alkal. Lsg. durch viel W. gefällt; bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht ebenfalls 4-Bromphtalsäure; bildet im Gegensatz zum Monobromderivat kein Nitrochinol. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}O_2Br_2$, mit Acetanhydrid + kons. H_2SO_4 dargestellt; Nadeln aus Bzn.; F. 154°. — Erhitzt man das Methylnaphtol mit 4 Tln. Chlorcalciumammoniak 8 Stdn. auf ca. 270°, so bildet sich *1-Methyl-2-naphtylamin*, $CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$, welches man über das in kons. HCl wl. Chlorhydrat (Nadeln) reinigt. Die freie Base kristallisiert aus Bzn. in Nadeln; F. 51°; ll. in A., Ä., Bzl., Eg., Chlf.; schwerer in Bzn.; wl. in h. W.; auch das Sulfat ist wl. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{13}ON$, Nadeln aus Bzl.; F. 180°.

Sättigt man eine äth. Methylnaphtollsg. mit trocknem Salpetrigsäuregas, so hinterbleibt nach dem Abblasen des Ä. ein auf Zusatz von W. kristallin. erstarrendes Öl, das aus *1,2-Methylnaphtochinitrol* (I.) besteht. Flache Nadeln aus w. Benzin; F. 60°; zerfällt, rasch erhitzt, bei 140° unter Entw. von Stickstoffoxyden; ll., außer in Bzn.; wird von Zink + HCl zu Methylnaphtol reduziert; ist in Alkali unl. — Bei längerem Erwärmen mit Eg. + Ä. geht die Verb. in *1,2-Methylnaphtochinol* (IV.) über; schillernde Blättchen aus Bzn.; F. 89°; sll. in A., Eg., Bzl., Chlf.; ll. in h. W., Bzn.; bei der Reduktion entsteht Methylnaphtol; kons. H_2SO_4 l. unter Zers. mit blaugrüner Farbe. — *Acetylverb.* Derbe Prismen aus Bzn.; F. 130°. — Trägt man in eine Eg.-Lsg. des Methylnaphtols langsam Nitrit ein u. gießt nach 8-stdg. Stehen in viel W. ein, so fällt *1,2-Naphtomethylenchinon* (*β-Naphtochinon-1-methid*; vergl. Sachs, Craveri, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3688; C. **1905**. II. 1729) aus. Gelbe, meist warzenartig verwachsene Nädelchen aus Bzn.; F. 132°; ll. in Ä., Bzl.; etwas schwerer in Eg. und A.; unl. in Alkali; Lsg. in kons. H_2SO_4 grün, später braun; wird durch Reduktion mit Zink + HCl quantitativ in Methylnaphtol zurückverwandelt. — Versetzt man eine äth., mit Na-Nitrit vermischte Lsg. des Methylbromnaphtols unter Eiswasserkühlung mit Eg., so bilden sich innerhalb 36 Stunden etwa 52% der Theorie an *6-Brom-1,2-methylnaphtochinitrol* (II.); derbe, flache, sternförmig gruppierte Nadeln aus Bzl.-Bzn., die unter beginnender Zers. bei 99° schm.; ll. in Ä., Bzl., Aceton, Chlf.; etwas schwerer in A., Eg.; l. in h. Bzn.; unl. in Alkalien; wird von h. Alkoholen rasch zers. — Erwärmen mit Eg. + Ä. wandelt langsam in *6-Brom-1,2-methylnaphtochinol* (V.) um; derbe, gelbliche Täfelchen aus Benzin; F. 84°; leicht löslich in Eg., A., Bzl., wl. in kaltem Benzin, wss. Alkali; Lösung in kons. H_2SO_4 blaugrün, später schmutzigbraun; wird von Zink + HCl in Ä. zu Methylbromnaphtol reduziert. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{11}O_2Br$. Kleine Prismen aus Bzn.; F. 101°. — *6-Brom-3-nitro-1,2-methylenchinon* (VII.) entsteht sowohl aus dem Bromchinitrol als auch direkt aus dem Methylbromnaphtol beim Kochen mit der 10-fachen Menge HNO_3 der D. 1,3, bis die anfangs heftige Entw. von N-Oxyden nachgelassen hat. Goldgelbe Blättchen aus Bzl.-Bzn.; F. 155°; sll. in Aceton, etwas schwerer in Ä., A., Eg., Bzl.; wl. in Bzn.; fast unl. in W.; Lsg. in kons. H_2SO_4 blaugrün. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}O_5NBr$. Mattgelbe Nädelchen aus Bzl.-Bzn.; F. 177°. — Beim Einleiten von SO_2 in die sd. Eg.-Lsg. erfolgt Reduktion zum *6-Brom-3-nitro-1,2-methylnaphtol* (VIII.); orangerote Nadeln aus Eg.; F. 163°; ll. in Ä., Bzl., h. Eg., A., Bzn., fast unl. in W.; kons. NaOH l. unter B. einer blauschwarzen Fl., aus welcher das *Na-Salz* in langen, schwarzvioletten Nadeln kristallisiert; auf Zusatz von W. wird die Fl. gelbrot u. scheidet freies Naphtol ab. — Die Erscheinung, die auch beim Dibrommethylnaphtol bemerkt wurde, während die Alkalisalze des 1-Methyl-2-naphtols, seines Monobrom- und Bromnitroderivats in W. glatt l. sind, dürfte auf den Übergang der Enol- in die Ketoform zurückzuführen sein. — Fügt man zu einer Ä.-Lsg. des Nitrobromchinols Zinkstücke und dann so viel kons. HCl, daß die Rk. energisch verläuft, so bildet sich in nahezu theoretischer Menge *6-Brom-*

3-amino-1,2-methylnaphtol, $C_{11}H_{10}ONBr$. Nadeln aus Bzl.; F. 163°; alkalil.; ll. in Ä., Aceton, etwas schwerer in A.; l. in h. Bzl., Chlf.; kaum l. in W., Bzn.; gibt mit Natriumnitrit in salzsaurer Lsg. ein sehr beständiges, gelbes *Diazophenolanhydrid* (*Chinondiazid*) — ein Beweis, daſs die Aminogruppe in 3 steht, da nur o- u. p-Phenole derartige Diazoderivate liefern. — *Monoacetylverb.*, $C_{13}H_{12}O_2NBr$, durch Erwärmen mit Acetanhydrid dargestellt; alkalil. Nadeln aus Bzl.-Bzn.; F. 183°. — *Diacetylverb.*, $C_{15}H_{14}O_3NBr$, durch Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat gewonnen; Nadeln aus Bzl.; F. 240°. — Läſst man Na-Nitrit 12 Stdn. auf eine Eg.-Lsg. des Methylbromnaphtols einwirken, so fällt beim Eingieſsen in W. *6-Brom-1,2-naphtomethylenchinon* (*6-Brom-β-naphtochinon-1-methid*; X.) aus. Gelbe, schiefwinklige Täfelchen aus Bzn.; F. 144°; alkaliunl.; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich bald braun; Zn + HCl reduzieren glatt zu Methylbromnaphtol; ähnlich wie bei dem halogenfreien Chinon entstehen beim Kochen mit Alkoholen oder Aceton + W. alkalil., bei der Einw. von Eg., Acetanhydrid und *Acetylchlorid* alkaliunl. Prodd. Von diesen konnte nur die *Verb.* XI. kristallisiert erhalten werden, und zwar wenn man 1 Teil Chinon mit 4 Tln. Chlorid 3 Stunden auf 100° erhitzte. Nadeln aus Bzn.; F. 158°. — *3,6-Dibrom-1,2-methylnaphtochinitrol* (III.) wurde ganz analog wie Verb. II. dargestellt; die Ausbeute erreichte 52% der Theorie. Flache Nadeln aus Bzl.-Bzn.; F 130°; ll. in Bzl., Aceton, Chlf., schwerer in Eg., A.; ist das beständigste der bisher bekannten o-Chinitrole; geht beim Erwärmen mit Eg. langsam in das Chinol über; liefert bei der Reduktion das Methyldibromnaphtol zurück. — Durch 10-stdg. Erwärmen mit Eg. wird es zu 90% der Theorie in *3,6-Dibrom-1,2-methylnaphtochinol* (VI.) umgewandelt. Gelbliche Nadeln aus Bzn.; F. 101°; ll. in Ä., Aceton, Chlf., schwerer in Eg. und A.; wl. in Bzn.; l. in w. Alkali; die blaugrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich rasch braun. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{10}O_3Br_2$. Prismen aus Bzn.; F. 152°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 435—53. 10/2. [30/1.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

G. Errera und **G. La Spada**, *Neue Methode zur Synthese von Derivaten des Fluorens und des Diphenyls.* Der *Indandionmethenylacetessigester* (vgl. ERRERA u. CASARDI, Gaz. chim. ital. **35**. I. 1; C. **1905**. I. 1101) gibt mit verd. Basen das Indandionmethenylaceton, mit konz. KOH dagegen unter Abspaltung von einem Mol. W. und Ringschlieſsung die *3-Oxyfluorenon-2-carbonsäure:*

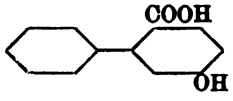


Diese S., die noch durch 2 Monomethyläther, einen Dimethyläther und zwei Reihen von Salzen charakterisiert wird, geht unter CO_2-Abspaltung in das *3-Oxyfluorenon* (Formel II.) über, das beim Schmelzen mit KOH die *3-Oxydiphenyl-6-carbonsäure* (Formel III.) liefert, deren Konstitution dadurch bewiesen wird, daſs sie als einziges Oxydationsprod. *Benzoesäure* ergibt. Mit konz. H_2SO_4 bildet die Oxydiphenylcarbonsäure bereits in der Kälte wieder das ursprüngliche Oxyfluorenon zurück. Ihr Ca-Salz gibt, gemischt mit $Ca(OH)_2$, bei der Trockendest. das bisher unbekannte *m-Oxydiphenyl* (Formel IV.).

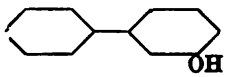
Experimenteller Teil. *3-Oxyfluorenon-2-carbonsäure*, $C_{14}H_8O_4$ (I.). B. bei etwa 20 Min. langem Kochen von Indandionmethenylacetessigester (10 g) mit 60 ccm

wss. 25%ig. KOH. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure), F. 277—279° unter Zers., identisch mit der früher (l. c.) erwähnten, aber noch unreinen *Verb.*, F. 267,5°, swl. in W., das jedoch sich hellgelb färbt, bei Ggw. von HCl aber farblos bleibt, wl. in A., Bzl. und Essigester, mehr l. in sd. Essigsäure und Xylol. Verhält sich wie eine zweibasische S., l. in Alkalien unter B. ll. roter Salze, die auf Zusatz eines starken Überschusses der konz. Basen in Form dünner Nadeln ausfallen und mit Essigsäure die entsprechenden Monometallsalze geben. K-Salz, $C_{13}H_7O_3COOK$, aus W. gelbe M., wl. in W. Na-Salz, $C_{13}H_7O_3COONa + 2H_2O$, aus der Lsg. der S. in w., Natriumbicarbonat enthaltendem W. Gelbes Kristallpulver, wl. in W. Ag-Salz, $C_{13}H_7O_3COOAg$, aus dem Na-Salz, ziemlich lichtbeständiger, gelatinöser, gelblicher Nd., kaum l. in W. — *Methylester*, $C_{13}H_{10}O_4$ (V.), B. aus dem entsprechenden Ag-Salz durch mehrstündiges Erhitzen mit CH_3J im Einschmelzrohr bei 100°. Aus Xylol gelbe Nädelchen, F. 250°, swl. in Alkoholen, Bzl., mehr l. in sd. Xylol, ll. in Alkalien unter Rotfärbung. — *Methylester der 3-Methoxyfluorenon-2-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$ (VI.). B. aus dem obigen Ester durch längeres Schütteln mit wss. KOH u. Methylsulfat. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 169°, wl. in Methylalkohol. — *3-Methoxyfluorenon-2-carbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_4$ (VII.). B. beim Kochen des Dimethylesters mit

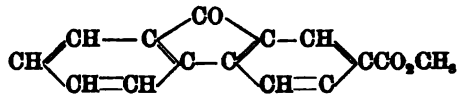
III.



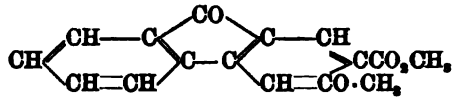
IV.



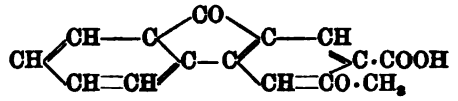
V.



VI.



VII.



Basen bis zur vollständigen Lsg. und Fällen mit S. Aus Essigsäure feine, gelbe Nadeln, F. 261° unter Zers., l. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, swl. in A. u. Bzl.

3-Oxyfluorenon, $C_{13}H_8O_2$ (II.). B. beim Schmelzen der Oxyfluorenoncarbonsäure im Ölbade unter Vermeidung einer bei zu langem Erhitzen eintretenden Zers. Aus Xylol gelbes Pulver, u. Mk. Nädelchen, F. 228—229°, fast unl. in W., swl. in Bzl., mehr l. in Xylol, ll. in A., l. in konz. H_2SO_4 mit violetter, in Alkalien u. Alkalicarbonaten mit roter Farbe. Das nach der BAUMANN-SCHOTTENschen Methode erhaltenene *Benzoylderivat*, $C_{13}H_7OOCOC_6H_5$, kristallisiert aus alkoh. W. in goldgelben Blättchen, F. 150°. Das durch Kochen mit Acetanhydrid bereitete *Acetylderivat*, aus A. gelbe Nädelchen, F. 115°, entspricht bei 110° getrocknet, der Zus. $C_{13}H_7OOCOCH_3$. Das durch mehrstündiges Erhitzen des Oxyfluorenons in alkal. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat erhaltene *Oxim*, $C_{13}H_8O : NOH$, scheidet sich aus Bzl. als braunes Kristallpulver, F. 187—188° unter Zers., ab; swl. in sd. W., mehr l. in Bzl., ll. in A. u. Essigsäure, l. in Basen unter schwacher Rotfärbung. — *Methylester*, $C_{13}H_7OOCH_3$, aus einer alkal. Lsg. des Fluorenons mit Methylsulfat, aus Bzl. gelbe Kristallkrusten, F. 96—97°, unl. in W., ll. in A. und Bzl. — *3-Oxydiphenyl-6-carbonsäure*, $C_{13}H_{10}O_3 + H_2O$ (III.). Der Trockenrückstand des mit etwas überschüssiger, wss. KOH behandelten und eingedampften Oxyfluorenons wird, mit etwa der vierfachen Menge KOH in Pulverform gemischt, im Ölbade etwa 3 Stdn. bei 270—280° geschm., bis die Farbe in Violett übergeht. Die über das Ca-Salz, $(C_{13}H_9O_3)_2Ca + 3H_2O$, bereitet durch Sättigen der S. mit $CaCO_3$ und Aufnehmen des Trockenrückstandes mit A., weiße, dünne Nadeln, swl. in A., bildet Nadeln,

die ihr Kristallwasser langsam bei 100° verlieren, in ihrem Kristallwasser gegen 123° und wasserfrei bei 147° schm., wl. in k. W., ll. in A., l. in Bzl. und PAe. Die wasserfreie S. bildet überschm. eine gummiartige Substanz, die beim Anfeuchten mit W. sich schnell in das Hydrat verwandelt; l. in kons. H_2SO_4 unter allmählicher Violettfärbung und B. von Oxyfluorenon. Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in essigsaurer Lsg. entsteht ausschliefslich *Benzoesäure*, ein Zeichen, dafs Hydroxyl und Carboxyl am selben Kern sich befinden. Na- u. K-Salze der Oxydiphenylcarbonsäure sind farblos, sll. in W.; Ag-Salz bildet weifse, ziemlich lichtbeständige Flocken. Die B. einer theoretisch noch zu erwartenden isomeren *3-Oxydiphenyl-2'-carbonsäure* liefs sich bisher nicht bestätigen. — Das oben beschriebene Ca-Salz gibt, mit der 3—4-fachen Menge verwitterten Kalk gemischt, bei der Trockendest. das *m-Oxydiphenyl*, $C_{12}H_{10}O$ (IV.), aus PAe. weifse, glänzende Nadeln, F. 75°, Kp. über 300°, wl. in W., ll. in A., Bzl., wl. in PAe., l. in Alkalien u. w. Alkalicarbonaten, mit Wasserdämpfen flüchtig. Das nach der BAUMANN-SCHOTTEN-schen Methode bereitete *Benzoylderivat*, $C_{12}H_9OCOC_6H_5$, bildet Blättchen, F. 60 bis 61°, unl. in W., wl. in k. A. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 539—53. 5/2. 1906. [Mai 1905.] Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

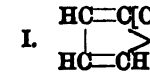
S. A. Shorter, *Über die Oberflächenelastizität von Saponinlösungen.* Vf. untersucht die mechanischen Eigenschaften der Oberflächenschicht einer Saponinlösung mit der Torsionswage. Die Erscheinungen sind ganz verschieden, je nachdem man einen Torsionsdraht von grofser oder geringer Widerstandskraft anwendet. Im letzteren Falle erhält man eine gedämpfte Schwingung in der Oberfläche der Saponinlsg., im ersteren eine Kombination einer solchen Schwingung mit einer translatorischen Bewegung. Die Oberfläche selbst zeigt einen „viskös-elastischen" Charakter. Vf. entwickelt daher mathematisch die Theorie der Bewegung einer kreisrunden Scheibe auf einer solchen viskös-elastischen Oberfläche und gelangt zu einer Gleichung, aus der er nach den Verss. die Oberflächenstarrheit berechnen kann. Die Verss. wurden mit 6 Saponinlsgg. in den Verdünnungen von 1 Teil Saponin auf 10^3—10^7 Teilen W. ausgeführt. Die verdünnteste Lsg. zeigte keine viskösen oder elastischen Eigenschaften mehr. Frisch bereitete Lsgg. zeigen eine geringere Elastizität als längere Zeit aufbewahrte. Das Maximum der Oberflächenfestigkeit liegt nicht in der konzentriertesten Lsg., sondern bei der Verdünnung 1 : 10 000. In der konzentriertesten Lsg. nimmt die Festigkeit wochenlang stetig zu, bei der Verdünnung 1 : 200 000 ist das Maximum am raschesten, und zwar nach 3 Tagen, erreicht. Läfst man die Saponinlsg. in trockener Luft, z. B. über $CaCl_2$, stehen, so ist die Festigkeit gröfser als in feuchter Luft. Denn in dieser wird infolge von Temperaturschwankungen eine Kondensation von W. auf der Oberfläche eintreten können, die deren Viskosität verringert. Diese Erscheinung ist in den verd. Lsgg. am auffallendsten. (Philos. Mag. [6] **11**. 317—28. Febr. 1906. [5/9. 1905.] Leeds. Univ.) SACKUR.

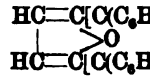
W. J. Hale, W. D. Mc Nally und **C. J. Pater**, *Grignardsynthesen in der Furfuranreihe.* Es sind bisher nur wenige der Furfuranreihe angehörige Alkohole bekannt. Vff. fanden bei Verss. zur Darst. solcher Alkohole mittels der GRIGNARD-schen Rk., dafs die sek. Alkohole nur schwierig erhalten werden können. Dagegen konnten tertiäre Alkohole verhältnismäfsig leicht durch Einw. organ. Mg-Verbb. auf Brenzschleimsäure und Dehydroschleimsäure gewonnen werden. Diese Alkohole werden durch HCl u. andere SS. leicht gespalten u. können deshalb durch P-Verbb. nicht in die entsprechenden Halogenide übergeführt werden. Bei der Zers. durch HCl tritt häufig eine dunkelgrüne oder blaue Färbung auf. Am deutlichsten ist dies beim Diphenylfurfurylcarbinol der Fall. Wenn, wie bei Derivaten der Dehydro-

schleimsäure, die α,α'-Stellungen substituiert sind, ist die Empfindlichkeit der Furfurylgruppe gegen Mineralsäuren geringer. Beim Stehen erleiden die Alkohole der α-Furfurylreihe langsame, mit der B. von Furfuraldehyd einhergehende Zers., so daſs bei Zusatz von Anilinacetat die charakteristische Rotfärbung auftritt. In vollkommen reinem Zustande röten die Alkohole Anilinacetat nicht. Die Ggw. der OH-Gruppe kann durch die TSCHUGAJEWsche Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3912; C. **1903**. I. 14) nachgewiesen werden. Zur weiteren Identifizierung wurden Alkyläther der verschiedenen Alkohole dargestellt und analysiert. Die Darst. geschah durch Einw. von Alkylhaloiden auf die Alkalisalze (vergl. v. WESSELL und TOLLENS, LIEBIGs Ann. **272**. 295; C. **93**. I. 418). Verss., unter Anwendung von C_6H_5COCl zu Estern zu gelangen, verliefen negativ.

Experimentelles. *Diphenylfurfurylcarbinol*, $C_{17}H_{14}O_2$ (I.). B. In 15,65 g Brombenzol werden 2,4 g Mg (je 2 Mol.) durch gelindes Erwärmen gelöst und das Gemisch allmählich mit einer Lsg. von 7 g (1 Mol.) Brenzschleimsäureäthylester in trocknem Ä. versetzt. Nach der Zers. mit k., verd. Essigsäure enthaltendem W. wird mit Wasserdampf destilliert, und der im Kolben verbleibende feste Rückstand aus PAe. umkristallisiert. Farblose, rhombische Prismen, F. 92,4° (korr.), l. in Ä., A., Chlf., Bzl., gleicht in vieler Beziehung dem Furfurylalkohol (vgl. v. WESSELL u. TOLLENS, l. c.). Wird beim Erhitzen mit W. zers. und wandelt sich beim Stehen an der Luft sowohl, wie im Vakuum in kurzer Zeit in eine gummöse, dunkelrot gefärbte M. um. In Ligroin suspendiert, ist der A. einige Tage haltbar. Auf die gleiche Weise, wie Furfurylmethyläther (v. WESSELL und TOLLENS, l. c.) wird *Diphenyl-α-furfurylcarbinolmethyläther*, $C_4H_3O\cdot C(C_6H_5)_2OCH_3$, erhalten. Farbloses Öl, Kp_{26}. 206—207°, D^{20}. 1,1195. Ist, wie der A. gegen Mineralsäuren sehr empfindlich und wird beim Stehen gelb. — Analog wie das Diphenylcarbinol entsteht *Diäthyl-α-furfurylcarbinol*, $C_4H_3O\cdot C(C_2H_5)_2OH$. Hellgelbes, angenehm riechendes Öl, das beim Stehen unter Dunkelfärbung fest wird und nicht unzers. destillierbar ist. Bei langem Stehen oder durch Entwässerungsmittel wird das Carbinol in *1-Methyl-2-äthyl-α-furfuryläthylen*, $C_4H_3O\cdot C(C_2H_5):CHCH_3$, übergeführt. Lange, farblose Nadeln oder kleine, rhombische Prismen (aus Essigester), F. 249° (korr.), l. in w. Aceton, Essigester, wl. in h. A., unl. in W. Entfärbt sofort eine Lsg. von Br_2 in CS_2. — *Dibenzyl-α-furfurylcarbinol*, $C_4H_3O\cdot C(CH_2C_6H_5)_2OH$, seidenglänzende Nadeln (aus Lg.), F. 82,7° (korr.), ll. in Ä., Chlf., Bzl., l. in A., unl. in W. Ist beständiger als das Diphenylcarbinol. — *Dibenzyl-α-furfurylcarbinolmethyläther*, $C_4H_3O\cdot C(CH_2C_6H_5)_2OCH_3$, lange, farblose Nadeln (aus Lg.), F. 61,2° (korr.), sll. in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln.

Tetraphenyl-α,α'-furfuryldicarbinol, $C_{30}H_{24}O_2$ (II.). B. aus Phenylmagnesium-

I. 

II. 

bromid u. Dehydroschleimsäureäthylester analog, wie beim Diphenylfurfurylcarbinol. Farblose, rhombische Kristalle (durch spontane Verdunstung einer Lsg. in Ä. + Lg.), F. 165,5° (korr.) (zu roter Fl.). Ll. in Bzl., l. in A., Ä., Aceton, CS_2, unl. in Lg., W. Wird beim Stehen bald gelb, ist aber beständiger u. auch gegen Mineralsäuren etwas weniger empfindlich, als Diphenylfurfurylcarbinol. — *Tetraphenyl-α,α'-furfuryldicarbinolmethyläther*, $C_4H_3O:[C(C_6H_5)_2OCH_3]_2$. Ein reines, kristallinisches Prod. wird nur erhalten, wenn die äth. Lsg. des rohen Äthers im Vakuum zur Trockne gebracht wird. Der Rückstand wird durch k. Lg. von Verunreinigungen befreit, in w. Lg. aufgenommen u. die Lg.-Lsg. gleichfalls im Vakuum verdunsten gelassen. Der so gereinigte Äther kann aus A. umkristallisiert werden. Weiſse Nadeln, F. 88,2° (korr.), ll. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in Lg., A., unl. in W. — *Tetra-*

phenyl-α,α'-furfuryldicarbinoläthyläther, $C_4H_3O : [C(C_6H_5)_2OC_2H_5]_2$, wird analog, wie der Methyläther dargestellt. Rhombische Prismen (aus Ä. + Lg.), F. 171° (korr.), unter Rotfärbung, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., l. in Bzl., CS_2, swl. in Lg., unl. in W. Ist bedeutend beständiger als der Methyläther. — Tetraäthyl- u. Tetramethyl-α,α'-furfuryldicarbinol konnten nicht rein erhalten werden. — *Tetrabensyl-α,α'-furfuryldicarbinol*, $C_4H_3O : [C(CH_2C_6H_5)_2OH]_2$. Hellgelbe, viskõse M., die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. In der Kälte wird sie fest, bei 5—6° aber wieder viskös. Kp_{30}. 193—195° unter beträchtlicher Zers. D^{27}. 1,126. Riecht sehr angenehm und ist ziemlich beständig. (Amer. Chem. J. **35**. 68—78. Januar 1906. [22/7. 1905.] Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Friedrich Wagener u. B. Tollens, *Über die Verbindungen der Ferro-, Ferri- und Kobalticyanwasserstoffsäure mit Furfurol und mit Stickstoff enthaltenden Körpern.* (Vgl. WAGENER, Göttingener Dissert., Hildesheim 1905.) Es war anzunehmen, daſs sich die Furanderivate den von COLLIE u. TICKLE (J. Chem. Soc. London **75**. II. 710; C. **99**. II. 370), sowie den von v. BAEYER u. VILLIGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1201. **37**. 597; C. **1902**. I. 997. **1904**. I. 885) untersuchten Dimethylpyronderivaten, in denen vierwertiger Sauerstoff angenommen wird, entsprechend verhalten würden. Dimethylpyron gibt nach CLAISEN u. PONDER wohldefinierte Verbb. mit Ferro-, Ferri- u. Kobalticyanwasserstoffsäure. Vff. haben das Verhalten dieser SS. zu Furfuranderiaten geprüft. Furan, Furfuralkohol und Brenzschleimsäure gaben mit den SS. keine Verbb., u. die Verbb. des Furfurols waren sehr zersetzlich. Gut charakterisierte Derivate mit den komplexen SS. wurden von stickstoffhaltigen organischen Basen erhalten. — Die aus Ferro-, Ferri- und Kobalticyankalium und HCl dargestellten Lagg. der Metallcyanwasserstoffsäuren (LIEBIGs Ann. **87**. 127; v. BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2687; C. **1901**. II. 973) wurden so lange den Basen etc. hinzugefügt, als sich eine Vermehrung des sofort entstehenden Nd. wahrnehmen lieſs. Im allgemeinen enthalten die so gewonnenen Salze weniger Base, als dem Verhältnis 3 Mol. Base auf 1 Mol. $H_3Fe(CN)_6$ und $H_3Co(CN)_6$, oder 4 Mol. Base auf 1 Mol. $H_4Fe(CN)_6$ entspricht.

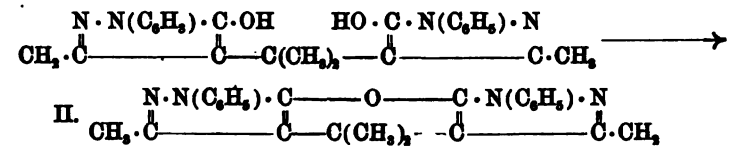
Furfurol, $(C_5H_4O_2)_3H_3Fe(CN)_6$. Mkr., fächerförmig verwachsene, karminrote Nadeln; ll. in W. mit saurer Rk., sowie in A. und Ä.; zers. sich leicht in seine Komponenten. — $(C_5H_4O_2)_3H_4Fe(CN)_6$ oder $(C_5H_4O_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$. Mkr., rechteckige Täfelchen, zers. sich an der Luft unter Blaufärbung, ll. in verd. HCl und in W. mit saurer Rk.; wird aus wss. Lsg. durch kons. HCl gefällt. — Die nachstehend beschriebenen Salze sind im allgemeinen sll. in W., wl. in A. und unl. oder fast unl. in Ä. — *Trimethylamin*, $[N(CH_3)_3]_3 \cdot H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. Kristalle, zers. sich bei ca. 170° unter Grünfärbung; wird aus der wss. Lsg. durch A. gefällt. — $[N(CH_3)_3]_3 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbe Kristalle, beginnt sich bei ca. 175° unter Braunfärbung zu zers. — $[N(CH_3)_3]_3 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Hellgrüne, oktaederähnliche Kristalle, beginnt sich bei ca. 140° unter Gelbfärbung zu zers. — *Tetramethylammoniumhydroxyd*, $[N(CH_3)_4 \cdot OH]_3 \cdot H_3Co(CN)_6$. Täfelchen aus h. W., beginnt sich bei ca. 203° unter Violettfärbung zu zers. — $[N(CH_3)_4 \cdot OH]_3H_3Fe(CN)_6$ (vergl. BERNHEIMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 408). Orangegelbe Täfelchen aus h. W., zers. sich bei ca. 175°. — $[N(CH_3)_4 \cdot OH]_3 \cdot H_4Fe(CN)_6$ (vergl. BARTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1484; E. FISCHER, LIEBIGs Ann. **190**. 184). Hellgrüne Kristalle von ungefährem Zersetzungspunkt 175°. — *Hexamethylentetramin*, $(C_6H_{12}N_4)_3 \cdot H_3Co(CN)_6 + 3^1/_2H_2O$. Kristalle, färben sich bei 105° gelb, zers. sich bei ca. 160°. — $(C_6H_{12}N_4)_3 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 2^1/_2H_2O$. Gelbe Kristalle, färben sich beim Stehen rotbraun. — $(C_6H_{12}N_4)_3 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 7^1/_2H_2O$. Grünlichweiſses Salz, zers. sich beim Lösen; färbt sich bei 100° schwarz. — *Pyridin*, $(C_5H_5N)_3 \cdot H_3Co(CN)_6 + 2H_2O$. Mkr. Prismen, zers. sich bei ca. 175°. — $(C_5H_5N)_3 \cdot H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Gelbbraune

Prismen, zers. sich bei ca. 125°; 100 g der bei 3° gesättigten Lsg. enthalten 29,6 g Salz. — $(C_5H_5N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$ (MOHLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1015). Gelbe Prismen, zers. sich bei ca. 135°. — *Piperidin*, $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_2Co(CN)_6 + 2H_2O$. Nadeln, zers. sich bei ca. 160°. — $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_2Fe(CN)_6 + H_2O$. Gelbe Kristalle, zers. sich bei ca. 125°, färbt sich am Licht grün. 100 g der bei 3° gesättigten Lsg. enthalten ca. 17,3 g Salz. — $(C_5H_{11}N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 1^1/_2 H_2O$. (vgl. HJORTDAL, Z. f. Kristall. **11**. 251). Oktaeder, zers. sich bei ca. 125°. — *Chinolin*, $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Co(CN)_6 + {}^1/_2 H_2O$. Würfel, zers. sich bei ca. 190°. — $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Fe(CN)_6 + H_2O$. Gelbliche Rhombentäfelchen aus w. W., zers. sich bei ca. 155°. — $(C_9H_7N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, aus 5 g Chinolin, 20 ccm W. und 7,5 g $H_4Fe(CN)_6$ dargestellt, ist eine feinkörnige Kristallmasse, die sich mit W. zu verändern scheint. Aus der w., wss. Lsg. scheiden sich teilweise gelbbraune Täfelchen aus. — $(C_9H_7N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, aus 4 g Chinolin, 2,23 g $H_4Fe(CN)_6$ und 30 ccm W. erhalten, scheidet sich in dunkelroten Kristallen ab; färbt sich beim Trocknen und mit überschüssiger $H_4Fe(CN)_6$ orangerot und scheint in das Salz $(C_9H_7N)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$ überzugehen. — *Betain*, $(C_5H_{11}NO_2)_2 \cdot H_2Co(CN)_6 + 2H_2O$. Nädelchen, zers. sich bei ca. 130°. — $(C_5H_{11}NO_2)_2 \cdot H_2Fe(CN)_6 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln, zers. sich bei ca. 130°. — $(C_5H_{11}NO_2)_2 \cdot H_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$. Grünweifse Nadeln, zers. sich bei ca. 140°; wird durch h. W. zers. — *Phenylhydrasin*, $(C_6H_8N_2)_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$. Blättchen, verändert sich an der Luft unter Rotfärbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 410—23. 10/2. [16/1.] Göttingen. Agrikulturchem. Lab.) SCHMIDT.

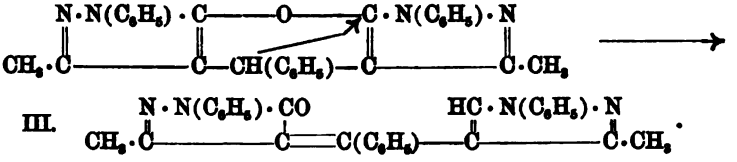
G. Mazzara u. **A. Borgo**, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Indol, Monochlor- und Dichlorindol. Monochlorindol* (vgl. Vff., Gaz. chim. ital. **35**. II. 320; C. **1905**. II. 1346) läfst sich aus einer Lsg. von 5 g Indol in 100 g Ä. in der früher beschriebenen Weise gewinnen, wenn man das gekühlte, vom Säurewasser befreite Rk.-Prod. zunächst mit KOH behandelt, die abgehobene über $CaCl_2$ getrocknete Ätherschicht vom Ä. befreit und schliefslich aus PAe. umkristallisiert. Glänzende weifse, schwer pulverisierbare Schuppen, C_8H_6ClNH, F. 91,5° unter Gasentw.; in reinem Zustande mit H_2O-Dampf unzers. destillierbar, bei Ggw. geringer Mengen HCl sich aber in *Oxindol* (l. c.) zers., l. in kons. H_2SO_4 mit Grünfärbung und in w. verd. KOH unter Verkohlung. Das bei Einw. von 2 Mol. SO_2Cl_2 analog erhältliche *Dichlorindol*, $C_8H_4Cl_2NH$, F. 103—104°, ist identisch mit der von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 457) beschriebenen Verb. Seine Konstitution ergibt sich aus der des Monoderivats und der allgemein beobachteten Regel, dafs, wenn die α-Stellung besetzt, das Cl in β-Stellung tritt. Das durch etwa $^1/_2$-stünd. Erhitzen von 2 g Dichlorindol in 20 g Methylalkohol mit 0,7 g KOH in CH_3OH und 3 g CH_3J erhältliche *N-Methyldichlorindol*, $C_8H_4Cl_2NCH_3$, bildet, im H_2O-Dampf destilliert und aus verd. A. umkristallisiert, feine, weifse Nadeln, F. 58°. — Die Unterss. sollen fortgesetzt werden. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 563—69. 5/2. 1906. [9/6. 1905.] Parma. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

A. Michaelis und **Adalbert Zilg**, *Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Aldehyd- und Ketobispyrazolone.* Während nach den Unterss. von MICHAELIS und seinen Schülern die Pyrazolone und ihre Derivate durch $POCl_3$ in 5-Chlorpyrazole übergeführt werden, entstehen aus den Aldehyd- und Ketobispyrazolonen nach dieser Rk. unter Wasseraustritt chlorfreie basische Verbb. Das Benzylidenbispyrazolon $C_{27}H_{24}O_2N_4$ lieferte die Verb. $C_{27}H_{22}ON_4$, welche durch Oxydation oder mit PCl_5 bei nachfolgender Einw. von Alkali den Körper $C_{27}H_{22}O_2N_4$ gibt; das Isopropylenbispyrazolon $C_{23}H_{24}O_2N_4$ liefert die Verb. $C_{23}H_{22}ON_4$, die mit PCl_5 in 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol übergeht. — Die Vff. haben jetzt die Konstitution dieser Verbb. so weit aufgeklärt, dafs sich für sie rationelle Formeln

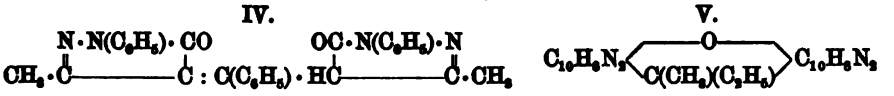
aufstellen lassen. — Das *Isopropylenbisphenylmethylpyrasolon* (I.) reagiert als Hydr-



oxylpyrazol; die beiden Hydroxylgruppen geben 1 Mol. W. ab und das übrigbleibende Sauerstoffatom bindet die beiden C-Atome ätherartig (Formel I. und II.). Bei der Einw. von PCl_5 entsteht dann unter Ersatz des O-Atoms und der Gruppe $:C(CH_3)_2$ durch Cl das Phenylmethyldichlorpyrazol. — Das Benzylidenbisphenylmethylpyrazolon reagiert in gleicher Weise; das Wasserstoffatom der Benzylidengruppe verschiebt sich jedoch so, daſs je ein Pyrazolonrest u. ein Pyrazolrest entstehen, die durch die Gruppe $:C(C_6H_5)\cdot$ miteinander verbunden sind:



Bei der Oxydation geht die CH-Gruppe des Pyrazolrings in Stellung 5 in C(OH), und es entsteht durch Umlagerung von C(OH) : C in CO·CH die Verb. IV.



Das durch 2-stünd. Kochen von 11 g Benzaldehyd mit einer Bzl.-Lsg. von 35 g Phenylmethylpyrazolon dargestellte *Benzylidenbisphenylmethylpyrazolon* (Lachowitz, Monatshefte f. Chemie **17**. 356; C. **96**. II. 730) schm. nach dem Lösen in Chlf. u. Fällen mit Bzl. bei 154°. — Bei 5—6-stünd. Erhitzen von 5 g Benzylidenbispyrazolon mit 12 g $POCl_3$ auf 135—140° entsteht das *Benzalphenylmethylpyrasolonpyrasol* (III.); feine Nädelchen aus Essigester oder A., F. 196°; ll. in h. A., Essigester, Chlf., Ä. und Bzl., wl. in Lg., unl. in W.; es wird aus der Lsg. in konz. HCl durch W. gefällt. — $C_{27}H_{22}ON_4 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Nädelchen, F. oberhalb 260°. — $C_{27}H_{22}ON_4 \cdot HAuCl_4$. Gelbe; bei 218° schm. Nadeln. — *Jodmethylat*, $C_{27}H_{22}ON_4 \cdot 2CH_3J + 3H_2O$, durch 5—6-stünd. Erhitzen der Base mit CH_3J und Methylalkohol im Rohr auf 100° gewonnen, kristallisiert aus verd. A. — Beim Erhitzen der Base mit überschüssigem CH_3J ohne Methylalkohol auf 110° entsteht das *Perjodid*, $C_{27}H_{22}ON_4 \cdot 2CH_3J \cdot J_2$. — Die Eg.-Lsg. der Base scheidet mit überschüssigem Br das *Perbromid*, $C_{29}H_{20}ON_4Br_2 \cdot Br_2$, in gelben Nädelchen aus, die leicht Brom abgeben; aus ihm wird durch h. verd. NaOH das *Dibromid* $C_{29}H_{20}ON_4Br_2$ erhalten; Nadeln aus Eg. oder A. + Bzl., F. 219°, wl. in A. und Ä., l. in Bzl. und Eg. Die beiden Bromatome sind in den Phenylradikalen der Pyrazolringe enthalten. — Die durch Lösen der Base in rauchender HNO_3 und Fällen mit W. erhaltenen gelben Flocken der *Nitroverb.* $C_{27}H_{21}(NO_2)N_4O$ schm. nach dem Umkristallisieren aus Eg. bei 235 bis 243° und sind vielleicht ein Gemisch Isomerer. — In die auf 140° erwärmte Lsg. der Base (5 g) in wenig $POCl_3$ werden allmählich 8—10 g PCl_5 eingetragen, nach 3-stünd. Erhitzen wird das Reaktionsprod. in Eiswasser gegossen und der Nd. in h. NaOH oder NH_3 gelöst. Aus der Lsg. fällt verd. HCl das *Benzalbisphenylmethylpyrazolon* (IV.). — Bei dieser Rk. entsteht durch PCl_5 vermutlich zunächst

eine Monochlorverb., die dann durch Alkalien in die entsprechende OH-Verb. übergeführt wird. — Dieselbe Verb. wird durch Zutropfen einer konz., wss. Lsg. von $KMnO_4$ zu einer Lsg. der Base in konz. H_2SO_4 bei höchstens 30° und Fällen mit W. erhalten. Gelbe Nadeln aus absol. A., F. 242°; die Lsg. in Alkalien ist dunkelrot; aus der Lsg. in konz. HCl wird es durch W. unverändert gefällt. — NH_4-Salz. Rot. — Ba-Salz. Rot. — $Ag \cdot C_{27}H_{21}O_2N_4$. Dunkelrote, in W. unl. Kristallwarzen.

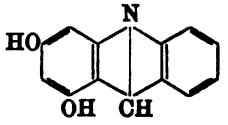
Bei 20-minutenlangem Kochen einer Bzl.-Lsg. von 12,5 g Phenylmethylpyrazolon mit 5 g p-Chlorbenzaldehyd entsteht das *p-Chlorbensalbisphenylmethylpyrazolon*, $C_{27}H_{23}O_2N_4Cl$; Nadeln aus A., F. 213° unter Rotfärbung, ll. in h. A., Chlf., Alkalien u. SS. — Durch 10-stdg. Erhitzen von 10 g des Pyrazolons mit 15 g $POCl_3$ auf 145° wird das *p-Chlorbensalphenylmethylpyrazolonpyrazol*, $C_{27}H_{21}ON_4Cl$, gewonnen; Nadeln aus A., F. 213°, unl. in NaOH. — Die Base gibt mit PCl_5 und bei nachfolgender Behandlung des Rk.-Prod. mit Alkali die *Verb.* $C_{27}H_{21}O_2N_4Cl$; gelbrote Nadeln, sintern bei 185°, schm. bei 211°; die Lsgg. in Alkalien sind rot gefärbt. — Das *o-Nitrobensalbisphenylmethylpyrazolon*, $C_{27}H_{23}O_4N_5$, aus o-Nitrobenzaldehyd u. Phenylmethylpyrazolon erhalten, scheidet sich aus Eg. in gelbgrünen, bei 226° schm. Kristallen aus. — Die entsprechende *m-Verb.*, $C_{27}H_{23}O_4N_5$, aus m-Nitrobenzaldehyd, schm. bei 230°. — Mit $POCl_3$ entstehen aus den Nitropyrazolonen die *Nitrobensalphenylmethylpyrazolonpyrazole*, $C_{27}H_{21}O_2N_5$. — *o-Verb.* Grünliche Kristalle, F. 237°, ll. in Bzl., wl. in A., unl. in Alkalien. — *m-Verb.* Bei 240° schm. Kristalle, gleicht im übrigen der o-Verb. — Durch PCl_5 werden aus beiden Pyrazolonpyrazolen die entsprechenden *Oxyverbb.* $C_{27}H_{21}O_4N_3$ erhalten. — *o-Verb.* Dunkelrote Kristalle, F. 207°; die Lsg. in Alkalien ist rot gefärbt. — *m-Verb.* F. 183°, sonst wie die o-Verb. — Der 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd(1) kondensiert sich nicht mit Phenylmethylpyrazolon. — Mit 6-Nitro-2,5-dichlorbenzaldehyd(1) gibt das Pyrazolon neben dem Bispyrazolon viel Monoverbb., die durch NaOH getrennt werden. Das *Bispyrazolon* $C_{27}H_{21}O_4N_5Cl_2$ bildet dunkelgelbe, bei 250° schm. Kristalle, ist ll. in A., wl. in Bzl., fast unl. in Ä. — Die *Monoverb.* $C_{16}H_9N_2O : CH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NO_2$ kristallisiert in gelbroten Nadeln vom F. 139°, ist ll. in h. A., Bzl. u. Ä., unl. in NaOH.

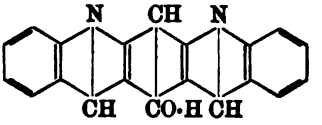
Bei 10-stdg. Erhitzen von 12 g Isopropylenphenylmethylpyrazolon (I.) (KNORR, LIEBIGs Ann. **238**. 158) mit 20 g $POCl_3$ im Rohr auf 125—130° wird das *Anhydroisopropylenphenylmethylpyrazolon* (II.) erhalten; es kristallisiert aus absol. A., schm. bei 163°, sd. fast unzers. bei 400—405°, ist ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in W., Lg. und wss. Alkalien; aus der Lsg. in konz. HCl wird es durch W. gefällt. — $C_{23}H_{22}ON_4 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Kristalle aus absol. A. + konz. HCl, F. oberhalb 300°. — $C_{23}H_{22}ON_4 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Kristalle aus A., F. 256°. — Das *Monojodmethylat*, $C_{23}H_{22}ON_4 \cdot CH_3J$, wird durch 10-stdg. Erwärmen der Base mit CH_3J auf dem Wasserbade dargestellt; Nadeln aus absol. A. oder aus Methylalkohol + Ä., F. 213°. — Beim Erhitzen der Base mit CH_3J und etwas Methylalkohol im Rohr auf 100° entsteht das *Dijodmethylat*, $C_{23}H_{22}ON_4 \cdot 2CH_3J + 2H_2O$; Nadeln aus h. W.; verliert bei 150—160° CH_3J u. geht hierbei in das Monojodmethylat über. — Das aus der Anhydrobase und Brom in Eg.-Lsg. dargestellte Perbromid gibt mit Alkali das *Dibromderivat* $C_{23}H_{20}ON_4Br_2$; Nadeln aus Eg., F. 239°. — Die *Dinitroverbindung* $C_{23}H_{20}ON_4(NO_2)_2$, aus 5 g Anhydrobase und 20 g rauchender HNO_3 erhalten, kristallisiert aus Eg. in gelben, bei 290° schm. Nadeln. — Bei 4-stdg. Erwärmen von 10 g Anhydrobase mit 20 g PCl_5 auf dem Wasserbade, Fällung der Reaktionsprodd. mit W., Neutralisation mit Na_2CO_3 und Dest. mit Wasserdampf wird das von MICHAELIS u. PASTERNACK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2410; C. **99**. II. 753) dargestellte *1-Phenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol*, $C_{10}H_8N_2Cl_2$, erhalten.

Das *Butylenbisphenylmethylpyrazolon*, $(C_{10}H_9ON_2)_2C(CH_3) \cdot C_2H_5$, wird durch Kochen von 35 g Phenylmethylpyrazolon mit 10 g Äthylmethylketon dargestellt;

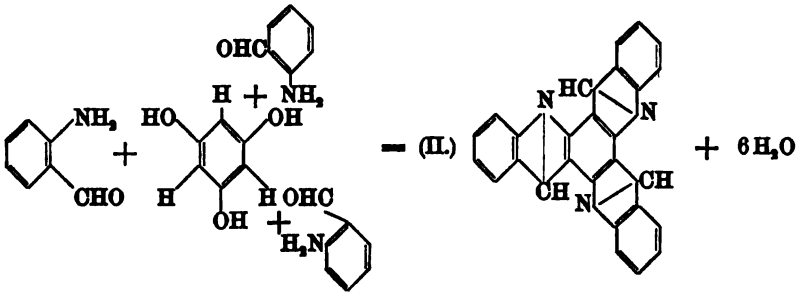
bei 248° schm. Kristalle, ll. in A., Alkalien und SS., fast unl. in Bzl. — Das aus dem Bispyrazolon und $POCl_3$ bei 125—130° gewonnene *Anhydrobutylenbisphenylmethylpyrazolon* (V.) scheidet sich aus A. in Kristallen vom F. 182° aus u. ist unl. in Alkalien, l. in SS. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 370—81. 10/2. [16/1.] Rostock. Chem. Inst.) SCHMIDT.

St. von Niementowski, *Oxychinakridin und Phlorchinyl*. Da Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 76; C. **96**. I. 488) durch Kondensation von *Anthranilsäure* mit *Phloroglucin* schon früher ein Oxychinakridon gewonnen hatte, hoffte er nunmehr, durch Anwendung von *o-Aminobenzaldehyd* zu einem sauerstoffärmeren Derivat der Chinakridinreihe zu gelangen. — Wird letztere Rk. in sehr verd. wss. NaOH ausgeführt, so bildet sich nach ELIASBERG u. FRIEDLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1758; C. **92**. II. 166) das *1,3-Dioxyakridin* (I.); erhitzt man aber ein Gemisch

I. 

IV. 

von o-Aminobenzaldehyd und Pyrogallol für sich auf 115—120°, so gewinnt man ein Gemenge dieses Dioxyakridins mit einem *Oxychinakridin* und einer Verb. $C_{27}H_{15}N_3$, die den Namen *Phlorchinyl* erhalten hat [auf die rationellere Bezeichnung „*Trichinylen*“ mußte Vf. verzichten, da NOELTING u. SCHWARZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1606; C. **91**. II. 174) den Körper $CH(C_9H_6N)_3$ Trichinylmethan genannt haben]. — Die Ausbeute an jedem einzelnen der erwähnten 3 Prodd. ist am größten, wenn man 1 Mol. Phloroglucin mit 1, bezw. 2 oder 3 Mol. Aminoaldehyd zusammenbringt; der Gesamtverlauf der Rk. ist ein sehr glatter. — Für das Phlorchinyl kommt auf Grund der Bildungsgleichung:

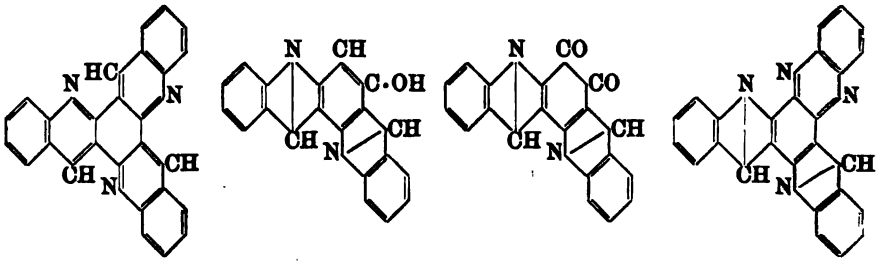


nur Formel II. (bezw. die durch Verschiebung der Bindungen daraus abzuleitende Formel III.) in Betracht; für das Oxychinakridin bestanden dagegen 2 Möglichkeiten: es konnte sich ein anthracen- (IV.) oder ein phenanthrenartiges Prod. (V.) gebildet haben. Da aber bei der Oxydation das o-Chinon VI. entsteht, welches mit o-Phenylendiamin das Azin VII. liefert, so ist damit die Zugehörigkeit des Oxychinakridins zur β-Reihe und die Richtigkeit der Formel V. erwiesen.

Den als Ausgangsmaterial dienenden *o-Aminobenzaldehyd* stellte Vf. durch Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd nach dem Verf. von FRIEDLÄNDER u. GÖHRING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 456) dar; aus 100 g Nitroverb., 1700 g Ferrosulfat und 1000—1100 ccm konz. Ammoniaklsg. erhielt er 45—50 g reiner Aminoverb. — Erhitzt man ein Gemisch von *o*-Aminobenzaldehyd und Pyrogallol (2 : 1 Mol.-Gew.) auf 120°, so färbt es sich dunkelrot und entwickelt lebhaft Wasserdampf; die

Rk. geht eine Zeitlang exotherm weiter, schließlich erhitzt man unter Zerkleinern der bröcklich gewordenen M. noch 1—2 Stdn. auf 130—150°. Das erkaltete und zerkleinerte Prod. wird einige Male mit NaOH ausgekocht, wodurch gleichzeitig entstandenes *1,3-Dioxyakridin* (I.) entfernt wird. Das Unlösliche wird, nach dem Auswaschen mit h. W., aus Eg. umkristallisiert und liefert dann das *4-Oxy-β-chinakridin* (V.) in granatschwarzen Nadeln mit 3 Mol. Eg., die bei 125° eisessigfrei werden und dann bei 360° schm.; ll. in sd. Eg. und Nitrobenzol, sonst swl. Die Lsgg. in W., Bzl., Chlf., CCl_4 und Eg. sind braungelb, die in A., Aceton und Ä. smaragdgrün; die braungelbe k. Nitrobenzollsg. wird beim Erwärmen smaragdgrün, nimmt aber beim Abkühlen ihre ursprüngliche Färbung wieder an. Ob diese Veränderung der Nuance, die sich beliebig oft wiederholen läßt, auf Isomerisation zum *4-Keto-β-dihydro-β-chinakridin* oder auf Veränderung der Molekulargröße beruht, ist noch nicht festgestellt. — Verss., durch Dest. der Oxyverb. über Zinkstaub oder Behandeln mit Zinkstaub + Eg. zum Chinakridin selbst zu gelangen, führten nicht zum Ziel. — Auch ein Benzoylderivat war nicht darstellbar, dagegen entstand beim 8-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat *4-Acetoxy-β-chinakridin*, $C_{22}H_{14}O_2N_2$; fast schwarze, stahlblau schimmernde Nadeln aus Nitrobenzol; F. 300°; kaum l., außer in Eg. und Nitrobenzol. — Die Oxydation von W. mit $Na_2Cr_2O_7$ führte mit einer Ausbeute von 85% der Theorie zum *3,4-Diketo-β-chinakridin* (VI.); goldgelbe, längliche Blättchen; F. ca. 410° unter Zers.; l. in ca. 60 Tln. sd. Nitrobenzol, sonst swl.; unl. in W., Ammoniak, Alkalilaugen, verd. SS.; Lsg. in kons. H_2SO_4 goldgelb.

III. V. VI. VII.



Kocht man das o-Chinon in Eg. 4 Stdn. mit o-Phenylendiamin, so geht es in *β-Chinakridasin* (VII.) über; gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, die gegen 420° unter partieller Sublimation und Zers. schm., swl. in Alkoholen, Chlf., Eg., viel leichter in sd. Nitrobenzol; fast unl. in W., stark verd. SS. und in Alkalien; Lsg. in kons. H_2SO_4 gelb; aus kons. HCl scheidet sich ein gut kristallisiertes Chlorhydrat ab. — Für die Darst. des *Phlorchinyls* (II., bezw. III.), eines Ringhomologen des Phenotripyridins von PICTET und BARBIER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 29; C. **95**. I. 388), erhitzt man 1 Mol.-Gew. Phloroglucin mit 3—4 Mol.-Geww. o-Aminobenzaldehyd, befreit das Prod. durch Behandeln mit NaOH von geringen Mengen Dioxyakridin, sowie durch Auskochen mit Eg. von Oxychinakridin und kristallisiert den Rückstand aus viel Nitrobenzol um. Gelbe bis hellbräunliche Nadeln; F. 403°; unl. in W., Alkoholen, Ä., Aceton; kaum l. in Bzl., etwas leichter in Eg.; zl. in sd. Nitrobenzol; unl. in verd. SS. und Alkalien; Lsg. in kons. H_2SO_4 gelb. Sehr indifferent z. B. gegen Erhitzen mit kons. HCl auf 200° oder Destillieren über Zinkstaub; bei mehrstündigem Kochen mit kons. HNO_3 entsteht ein rotes *Nitroderivat;* Brom liefert Additions- und Substitutionsprodd.; mit Dimethylsulfat entstehen lose Additionsprodd., die beim Kochen mit KOH Phlorchinyl regenerieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 385—92. 10/2. [22/1.] Lwow. Techn. Hochsch. Lab. f. allgem. Chem.) STELZNER.

Guido Bargellini, *Kondensation von Flavindulin mit Methylenverbindungen.* Kurzes Ref. nach Fr. Sachs u. Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1742; C. **1905**. I. 1656). Das in der von Sachs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3073; C. **99**. I. 267) für das Chlorhydrat angegebenen Weise bereitete *Bromhydrat* von *Flavindulin* und *Desoxybenzoin* schm. bei ca. 220°. Die rote Lsg. in kons. H_2SO_4 wird durch viel W. gelb. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 589—97. 5/2. 1906. [17/6. 1905.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.) Roth-Breslau.

F. A. Norton, *Rohgluten. Rohgluten* besteht zu ca. 75% aus wirklichem Gluten (Gliadin und Glutenin) u. enthält aufserdem eine kleine Menge Nichtgluteneiweifs, Fett, Stärke, Faser und andere Nichteiweifssubstanz. — Das Verhältnis des Rohglutengehalts zum Gesamtprotein (N × 5,7) wechselt mit dem Charakter des Mehles. Bei geringwertigem Mehl ist der Gehalt an Rohgluten gröfser, als der Gesamtproteingehalt, bei Patentmehlen nahezu derselbe und bei Weizengrütze kleiner. — Da „Rohgluten" ein Gemisch von Reingluten mit verschiedenartigen Nichtproteinsubstanzen bezeichnet, erklärt sich das wechselnde Verhältnis des Gehaltes einer Mehlsorte an Rohgluten zum Gesamtproteingehalt derselben daraus, dafs die Mehlsorten in bezug auf ihren Gehalt an N-Verbb. u. Nichtproteinen verschieden sind. — Rohgluten ist deshalb eine sehr ungenaue Bezeichnung des Glutengehalts eines Mühlenprod., u. seine Best. hat nur geringen Wert für die Beurteilung von Mehlen — Die Ermittlung des Verhältnisses des Gliadins zum Gesamtprotein (N × 5,7) durch Best. von Gesamt-N u. Gliadin-N scheint die einfachste der vorhandenen Methoden zur Best. des Glutengehalts u. zur Charakterisierung des Glutens für die Beurteilung von Mehlen u. Mühlenprodd. zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 8 - 25 Jan. South Dakota Exp. Stat. Chem. Lab.) Alexander.

Physiologische Chemie.

Berthelot, *Über die Existenz unlöslicher Kaliumverbindungen in dem Stamm und der Rinde der Eiche.* (Vgl. S. 142. 476. 767.) Zus. der bei 110° getrockneten *Eichenrinde* (100 g organische Substanz + 3,1 g Mineralsubstanz minus CO_2): C 54,8%, H 6,2%, N 1,1%, O 37,9%. Maceration mit W. in der Kälte lieferte 97,4% unl., 2,6% l. Substanz. Zus. der l. Substanz: Organische Substanz C 52,4%, H 5,6%, N 2,55%, O 39,45%, Mineralsubstanz: SiO_2 1,86%, K_2O 4,18%, CaO 3,48%, Asche mit CO_2 16%. — Die unl. Substanz enthielt auf 100 g organische Substanz (Zus.: C 54,4%, H 6,2%, N 1,1%, O 38,3%) an Mineralsubstanz: SiO_2 0,85%, CaO 1,78%, K_2O 0,01%, Verschiedenes 0,36 = 3 O + CO_2. Das K ist demnach fast ausschliefslich im l. Teil enthalten. — Bei der doppelten Umsetzung mit K- und Calciumacetat zeigten die Mengenverhältnisse des unl. CaO u. K_2O keine oder äufserst schwache Veränderungen. — *Eichenstamm.* Der von der Rinde befreite Stamm der Eiche, bei 110° getrocknet, lieferte auf 100 g organische Substanz 0,48 g Mineralsubstanz (minus CO_2). Zus. der organischen Substanz: C 48,2%, H 6,25%, N 0,22%, O 45,33%; auf 100 g davon kommen von Mineralsubstanzen: SiO_2 0,24%, CaO 0,11%, K_2O 0,06%, Verschiedenes 0,07%. — Maceration mit k. W. liefert im l. Teil auf 100 g organische Substanz (Zus.: C 51,4%, H 4,8%, N 0,6%, O 43,2%) an Mineralsubstanzen 7,95 g + CO_2 (SiO_2 1,07%, K_2O 3,0%, CaO 1,83%, Verschiedenes 2,05%), im unl. Teil auf 100 g organische Substanz (Zus.: C 48,5%, H 6,3%, N 0,17%, O 45,03%) an Mineralsubstanzen: 0,3 g + CO_2 (SiO_2 0,26%, K_2O 0,05%, CaO 0,05). Verss. bei doppelter Umsetzung zeigen, dafs die S., die befähigt ist, unl. Kaliumverbb. zu bilden, wenn überhaupt, nur in

schwachen Mengen in dem Stamm der Eiche vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 313—16. [5/2.].) ROna.

A. Ulander u. B. Tollens, *Untersuchungen über die Kohlehydrate der Flechten.* Die neueren Unterss. über die Bestandteile der Flechten befassen sich mehr mit den sogenannten Flechtensäuren als mit den Kohlehydraten. Die Vff. haben sieben Flechten und einen Pilz auf das Vorkommen von Kohlehydraten, insbesondere von den in W. unl., aber durch Hydrolyse zugänglichen, nach folgendem Verf. geprüft. Zur Entfernung der Flechtensäuren wurden die Flechten einen Tag mit einer K_2CO_3-Lsg. in der Kälte digeriert. Der abgepreßte und mit W. gewaschene Rückstand wurde mit W. 1—2 Stdn. zur Extraktion der in W. l. Kohlehydrate gekocht, die durch Fällen mit A., Ausfrieren, Digerieren mit A. u. Trocknen über H_2SO_4 als Pulver erhalten wurden. Die in h. W. unl. Anteile wurden dann durch 6—10-stdg. Erwärmen mit 5—8%ig. H_2SO_4 im Wasserbade hydrolysiert. Die H_2SO_4-Lagg. wurden mit $CaCO_3$ neutralisiert und die von Gips befreiten Lagg. zum Sirup eingedampft, in welchem nach Entfernung der Gummisubstanzen und zwar durch Digerieren mit A. (vgl. dazu MÜTHER, TOLLENS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 298; C. **1904**. I. 647), die Glucosen nachgewiesen wurden. Galaktose u. bisweilen auch Glucose kristallisierten zum Teil direkt; zum Teil wurden sie, wie es bei der Mannose stets der Fall war, mit Hilfe von Phenylhydrazinen (DE WET, Z. f. Zuck.-Ind. **75**. 794; C. **95**. II. 862. OLLENDORF, RUFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3234; C. **1900**. I. 19) gewonnen. Auf Pentosan und Methylpentosan wurde durch Dest. des ursprünglichen, mit K_2CO_3 behandelten Materials mit HCl (D. 1,06) geprüft.

Isländisches Moos, Cetavia islandica. Der wss. Ausgang enthält *Lichenin*. Die Hydrolyse des in W. unl. Rückstandes lieferte viel *d-Glucose* neben *d-Mannose* und *d-Galaktose*. — *Pentosan* und *Methylpentosan* sind in der Flechte enthalten. — Fruktose scheint nicht vorzukommen (vgl. ESCOMBE, Ztschr. f. physiol. Ch. **22**. 292; C. **97**. I. 89). — Renntiermoos, Cladonia rangiferina L. u. var. alpestris. Beim Auskochen mit W. wird kein Lichenin erhalten. — Die Hydrolyse mit H_2SO_4 gibt sehr wenig *d-Glucose*, viel *d-Mannose* und reichlich *d-Galaktose*. — Pentosan und Methylpentosan sind vorhanden. — Stereocaulon pascale. Die Flechte gibt an k. W. nur Spuren Substanz ab. — Durch Hydrolyse wurden *d-Mannose* und *d-Galaktose*, keine Glucose erhalten. — Pentosan u. Methylpentosan sind vorhanden. — Peltigera aphtosa L. Die Flechte gibt an sd. W. fast nichts ab. — Bei der Hydrolyse lassen sich *d-Galaktose* und *d-Mannose*, keine Glucose nachweisen. — Pentosan u. Methylpentosan sind vorhanden. — Evernia Prunastri L. (STÜDE, LIEBIGs Ann. **131**. 241). Aus dem wss. Auszug der Flechte wurde durch Fällen mit A. usw. das *Evernin* als grauweißes Pulver erhalten; $[\alpha]_D$ = ca. +138°; gibt bei der Hydrolyse Glucose, mit HNO_3 Schleimsäure, mit HCl Pentosanrk. — Bei der Hydrolyse liefert der in W. unl. Rückstand viel *d-Galaktose* und wenig *d-Mannose*. — Pentosan und Methylpentosan sind vorhanden. — Bartflechte, Usnea barbata L. (ROCHLEDER, HELDT, LIEBIGs A. **48**. 11.). Das aus dem wss. Extrakt isolierte *Usnin* ist dem Lichenin sehr ähnlich, liefert durch Hydrolyse d-Glucose, aber auch etwas Schleimsäure; bei der Dest. mit HCl entstehen erhebliche Mengen Furfurol u. Methylfurfurol. — Die Hydrolyse des Rückstandes ergibt viel *d-Glucose*, sowie *d-Mannose* u. *d-Galaktose*. — Ferner wurden *Pentosan* u. *Methylpentosan* erhalten. — Cornicularia aculeata Sch. Die Flechte gibt beim Kochen mit W. ein licheninartiges Pulver, durch Hydrolyse *d-Galaktose* u. *d-Mannose*, beim Dest. mit HCl Furfurol und Methylfurfurol. — Bulgaria inquinans L. Der Pilz lieferte mit sd. W. ein graues Pulver, das bei der Hydrolyse d-Glucose gab. — Bei der Hydrolyse des Rückstandes wurden *d-Galaktose* und *d-Mannose* erhalten. — Ferner gab der Pilz Furfurol und Methylfurfurol.

Nach ihrem Verh. gegen sd. W. u. bei der Hydrolyse können die untersuchten Flechten in 2 Gruppen geteilt werden. Die erste Gruppe, die des isländischen Mooses, umfaſst die Flechten, welche an sd. W. Lichenin oder diesem ähnliche Stoffe abgeben und bei der Hydrolyse leicht viel d-Glucose neben weniger d-Mannose und d-Galaktose liefern. Die zweite Gruppe, die der Renntierflechte (Cladonia rangiferina, Stereocaulon pascale, Peltigera aphtosa), besteht aus den Flechten, die an sd. W. keine licheninartigen Stoffe abgeben, sich schwerer hydrolysieren und dann als Hauptprodd. Mannose und Galaktose neben geringeren Mengen Glucose geben. Unterschiede in den Hydrolysierungsprodd. beider Gruppen bestehen demnach nur in quantitativer Hinsicht. — In beiden Gruppen finden sich Pentosane und Methylpentosane. — Die Rückstände bei der Hydrolyse werden hauptsächlich aus Zellulose bestehen; doch ist nach einigen Stickstoffbestst. Chitin nicht ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 401—9. 10/2. [16/1.]. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. der Univ.) SCHMIDT.

M. Rakusin, *Über das Verhalten der wichtigsten Pflanzenöle gegen das polarisierte Licht.* (Chem.-Ztg. **30**. 143—45. 17/2. Moskau. Chem.-bakt. Inst. von M. B. WERMEL. — C. **1905**. II. 523.) BLOCH.

A. Fernbach, *Einfluſs der Reaktion des Mediums auf die Aktivität der Diastasen.* Vf. betont, angeregt durch die kürzlich erschienene Mitteilung von L. MAQUENNE u. E. ROUX (S. 550), daſs er wiederholt auf den groſsen Einfluſs der Rk. des Mediums auf die Wirksamkeit der Diastasen hingewiesen hat. Das vom Vf. gefundene Optimum bei genau neutraler Rk. gegen Helianthin (während die genannten Autoren das Optimum bei deutlich alkal. Rk. gefunden haben) ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daſs MAQUENNE u. ROUX die Einw. einer groſsen Menge von Malzextrakt auf eine geringe Menge Stärke untersuchten, während Vf. eine sehr geringe Menge Diastase auf sehr viel Stärke einwirken lieſs. Bezüglich der günstigen Wrkg. des Säurezusatzes auf den Gang der Verzuckerung war Vf der erste, der diese auf die Umwandlung der störenden einfach sauren Phosphate in die begünstigenden zweifach sauren Phosphate zurückführte. Die Wichtigkeit der Rolle der Rk. gegen Helianthin ist nicht nur auf die Verzuckerung der Stärke durch die Diastase beschränkt. So ist sie auch bei der Wrkg. des proteolytischen Enzyms des Malzes nachgewiesen (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1783; C. **1900**. II. 391 und C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 293; C. **1900**. II. 586). Auch bei den Unterss. gemeinschaftlich mit **Wolf** über die Amylokoagulase ist auf die groſse Wichtigkeit der Rk. Rücksicht genommen worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 285—86. [29/1.*].) RONA.

Alonzo Englebert Taylor, *Über die Löslichkeit der Harnsäure im Blutserum.* Die Löslichkeit der Harnsäure im Blutserum ist, wie Verss. des Vfs. zeigen, etwa 40 mal gröſser als im W., d. h. 1 Teil ist in etwa 1000 Tln. Blut l. Die Leitfähigkeit des Blutes wird durch Zusatz der Harnsäure nicht verändert, seine Rk. ebenfalls nicht. Die Harnsäure befindet sich im Blute in Form einer komplexen Molekularverb. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 177—83. Jan. 1906. [16/11. 1905].) RONA.

Emil Cavazzani, *Über die Anwesenheit einer mucinartigen Substanz im Humor aqueus des Ochsen.* Humor aqueus und vitreus haben eine verschiedene Viskosität. Sie dürften deshalb einen verschiedenen Gehalt an Kolloiden besitzen. Es gelang Vf. nicht, mit Sicherheit Mucin im Humor aqueus aufzufinden. (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 849—51. 10/2. Ferrara. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN

C. A. Herter, *Über das Verhältnis zwischen Skatol und der p-Dimethylaminobenzaldehydreaktion des Urins.* Die von EHRLICH angegebene Rk. (Medizinische Woche **1901**. Nr. 15) — Rotfärbung des Harnes auf Zusatz von p-Dimethylaminobenzaldehyd in saurer Lsg. — wird hauptsächlich auf Anwesenheit von Skatol oder Skatolderivaten im Harn zurückgeführt. Die Absorption von Skatol vom Darm aus ist wohl die allgemeine Ursache der Aldehydreaktion. — Subkutane Injektion von Tryptophan bei Affen erhöhte ebenfalls die Rk. mit dem EHRLICHschen Aldehyd im Urin. In einem Falle war die Indikanrk. auch vermehrt. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 251—56. Jan. 1906. [16/11. 1905].) RONA.

Arthur Scheunert und **Georg Illing**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Größe der Speichelsekretion und ihrer Abhängigkeit von der physikalischen Beschaffenheit der Nahrungsmittel.* Zur Beobachtung des Einflusses verschiedenartiger Nahrungsmittel auf die Menge des sezernierten Speichels wurde an zwei Pferden die Ösophagotomie ausgeführt. Das aus dem oralen Ende der Speiseröhre herausfallende eingespeichelte Futter wurde gewogen. 500 g Hafer wogen nach dem Abschlucken 1460 g, 500 g Heu 3000 g. Ein Gemisch von 300 g Hafer und 100 g Häcksel wog nachher 1480 g, 300 g Mais 870 g. (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 853—56. 10/2. Dresden. Physiol. Inst. d. k. sächs. tierärztl. Hochschule.) ABDERHALDEN.

A. Schittenhelm und **A. Bodong**, *Beiträge zur Frage der Blutgerinnung mit besonderer Berücksichtigung der Hirudinwirkung.* Hirudin aus Blutegelextrakt hebt die Blutgerinnung auf. Vff. interessierte die Frage, auf welche Phase des komplizierten Gerinnungsprozesses das Hirudin einwirkt. Sie zeigten zunächst, daß bei Zusatz von Gewebssaft zum Hirudinplasma eine gerinnungsfördernde Einwrkg. stattfindet. Es bestehen genaue quantitative Beziehungen zwischen der Menge des Hirudins und der Menge der zugeführten Kinase. Setzt man an Stelle des Gewebssaftes Blutplättchen zu, so verläuft die Gerinnungsbeschleunigung ungefähr in demselben Sinne, nur bedarf es verhältnismäßig viel größerer Mengen Blutplättchenaufschwemmung, um die Hirudinwrkg. zu paralysieren, und auch dann verläuft die Rk. langsamer. Verss. mit Fibrinogenlsgg. ergaben, daß Zufuhr von Gewebssaft und Plättchenaufschwämmung die Hirudinwrkg. nicht aufhebt. Es hat somit weder die Kinase, noch das Thrombogen als solches einen direkten Einfluß auf das Hirudin, sondern ein noch unbekannter Körper des Plasmas. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **54**. 217—44. 8/2. Göttingen. Pharmak. Inst.) ABDERHALDEN.

Helen Baldwin, *Acetonurie nach Chloroform- und Ätheranästhesie.* In 70% der untersuchten 41 Fällen konnte in den ersten 24 Stdn. nach der Chlf.- oder Ätheranästhesie im Harn Aceton mittels der Jodoformrk. nachgewiesen werden. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 239—49. Januar 1906. [20/11. 1905.] New-York. Lab. des Dr. C. A. HERTER.) RONA.

A. Gizelt, *Über den Einfluß des Alkohols auf die sekretorische Tätigkeit der Pankreasdrüse.* Vf. arbeitete mit Hunden mit chronischer Pankreasfistel. 15 bis 30 Min. nach der Einfuhr verschieden großer Dosen von A. verschiedener Konzentration beobachtete Vf. eine bedeutende Steigerung der Sekretion von Pankreassaft. Die sekretionserregende Wrkg. des A. hält in der Regel 3—5 Stunden an. Der A. zeigt denselben Einfluß, wenn er subkutan oder in den Magen eingeführt wird. Er verliert ihn bei seiner Einführung in das Duodenum und in den Mastdarm, wenn die Nn. vagi durchschnitten werden. $^1/_{10}$-n. HCl regte die Sekretion des Pankreas bei ihrer Eingabe in das Duodenum noch an. Der A. wirkt event. auf die sekretorischen Nervenzentren des Pankreas (vgl. S. 484). (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 851—53. 10/2. Lemberg. Pharm. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

A. Loewy, *Bemerkungen über experimentelle Störungen des Eiweifsabbaues. Blausäure* bewirkt Störung des Eiweifsstoffwechsels. Sie kommt durch Ausscheidung von Aminosäuren im Harne zum Ausdruck. (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 857—58. 10/2.)
ABDERHALDEN.

Francis Gano Benedict, *Ausscheidung stickstoffhaltigen Materials durch die Haut.* Die Verss. ergeben, dafs auch in der Ruhe meſsbare Mengen (im Durchschnitt 0,071 g pro Tag) stickstoffhaltiger Körper durch die Haut ausgeschieden werden. Die Natur dieser ist noch nicht untersucht; zum groſsen Teil bestehen sie wohl aus Harnstoff u. NH_3. Die angegebene Zahl muſs wegen NH_3-Verlust infolge Zers. als die untere Grenze angesehen werden. Bedeutend gröſser war die N-Ausscheidung durch die Haut während Muskelarbeit: in einem Vers. bei mäſsiger Arbeit 0,13 g pro Stunde, bei einem anderen bei bedeutender Arbeitsleistung 0,22 g pro Stunde. Bei Stoffwechselverss. muſs dieser Weg der N-Ausscheidung beachtet werden. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 263—70. Jan. 1906. [22/11. 1905.] Chem. Lab. der Wesleyan-Univ.)
RONA.

J. B. Thomas, *Die Wirkung verschiedener chemischer Substanzen auf Amöbenkulturen.* Borsäure, Eucalyptol, Ichthyol, Cassiaöl und Quassiainfus haben kaum eine Wrkg. auf das Wachstum der Amöbe; Gerbsäure (1%), Kupfersulfat (1 : 2000), Kaliumpermanganat (1 : 4000), Chininsulfat (1‰) haben einen mäſsigen Einfluſs innerhalb 30 Min.; Benzoylacetylperoxyd, Succinylperoxyd (1‰), Kaliumpermanganat (1 : 2000), Chininsulfat (1 : 500), Silbernitrat (1 : 2000), Argyrol (1 : 500), Protargol (1 : 500) hemmten das Wachstum der Amöbe innerhalb 30 Min. sehr bedeutend. (Dep. of the Interior Bureau of Government Laboratories Manila. Nr. 32. 17—29. Juni 1905. Benguet. Sep. v. Vf.)
RONA.

Günther, *Einiges über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Wirkung der Arzneikörper.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die zwischen Wrkg. und chemischer Konstitution der Arzneistoffe bestehenden Beziehungen und erläutert dieselben durch mehrere Beispiele. (Pharm. Post **39**. 54—56. 28/1. Wien.)
DÜSTERBEHN.

L. Camus, *Wirkung des Hordeninsulfates auf die löslichen Fermente und die Mikroben* (vgl. S. 566, 693). Die Wrkg. des Pepsins, Trypsin und des Labfermentes wird durch Hordeninsulfat gehemmt. Dieser Antagonismus ist jedoch nur ein indirekter und beruht auf dem prädominierenden Einfluſs der einen der beiden Substanzen auf den koagulablen Körper. Invertin, Maltase, Lipase werden von Hordeninsulfat nicht beeinfluſst. — Was die antiseptische Wrkg. des Hordeninsulfats anlangt, so ist das Wachstum von B. Coli und Vibrio Massouah in Kulturen mit 4%, B. Eberth und Vibrio Finkler-Prior in solchen mit 5% des Sulfats gehemmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 350—52. [5/2.*].)
RONA.

M. Cloetta, *Über die Ursache der Angewöhnung an Arsenik.* Vf. gewöhnte Hunde und Kaninchen an Arsen. Im Verlaufe einiger Monate gelang es, bei Kaninchen pro die auf eine Dosis von 30—38 mg zu kommen. Die Giftfestigkeit war bei Kaninchen und Hunden eine nur geringe, denn eine Steigerung der Dosis führte rasch zum Tode. Nach dem Aufhören der Arsenzufuhr zeigten sich keine Abstinenzerscheinungen. Weitere Verss. ergaben die interessante Tatsache, dafs die Angewöhnung an eine bestimmte per os zugeführte Arsenmenge nicht vor einer tötlichen Vergiftung einer viel kleineren Dosis schützt, wenn das As_2O_3 subkutan einverleibt wird. Eine Betrachtung des durch die Nieren und durch den Darm ausgeschiedenen Arsens ergab, dafs bei steigenden Arsendosen die Ausfuhr durch den Urin nicht entsprechend der angewandten Arsenmenge ansteigt. Die Gift-

festigkeit beruht auf einer verminderten Resorption des As_2O_3. Am besten zeigt dieser Zusammenhang die folgende Übersicht:

Tagesdosen per os:	Im Urin ausgeschieden pro Tag:	Resorptions-%:
25 mg As_2O_3	5 mg	20%
100 „ „	2,3 „	2,3%
500 „ „	19,3 „	3,8%
500 „ „ (2 Monate später)	9,7 „	1,9%
2500 „ „	6,2 „	0,25%

(Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 54. 196—205. 8/2. Zürich. Pharmak. Institut.) ABDERHALDEN.

J. Tissot, *Die Chloroformmengen, die das arterielle Blut während der Anästhesie enthält, stehen nicht in direktem Verhältnis mit den hervorgerufenen Wirkungen* (cf. S. 692). Die Verss. führten zu dem im Titel angegebenen Ergebnis. Die Wrkgg. des Chlf. hängen vielmehr von der Chloroformmenge ab, die nach den Gesetzen der Diffusion von dem arteriellen Blut den nervösen Centren abgegeben wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 352—55. [5/2.*].) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. de la Coux, *Bakteriologische Kontrolle, Asepsis und Kurven der Mikrobenarbeit in der Brennerei.* Vf. weist auf die Bedeutung der Asepsis und der Sterilisation für eine rationelle Gärführung hin und zeigt an einigen praktischen, im Grofsen durchgeführten Beispielen, deren Ausführung und Verlauf eingehend beschrieben wird, dafs die methodische Gärführung in sterilen Medien und unter Anwendung von passend ausgewählten Reinkulturen in der Praxis Ausbeuten an *Alkohol* liefert, die auch von den vervollkommneten gewöhnlichen Verff. bei weitem nicht erreicht werden. Die rationelle Anwendung der wissenschaftlichen Errungenschaften, die strenge Beobachtung aller bakteriologischen Kautelen und eine systematische Kontrolle aller Phasen des Prozesses sind die Grundlagen hierfür, deren Anwendung auch für alle anderen Industrien, welche sich die Tätigkeit von Mikroorganismen zu nutze machen, fruchtbringend sein dürfte. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 37—41. 21/1.) MACH.

G. Gimel, *Vorgang der Anpassung von Hefen an die schweflige Säure.* Vergleichende Gärverss. mit gewöhnlicher und angepafster Hefe in geeigneten, mit SO_2 versetzten Fll. haben zu folgenden Schlüssen geführt: Die Anpassung der Hefe äufsert sich in der Zunahme der oxydierenden Kraft der Zelle. Das Protoplasma wird durch die Anpassung zur Sekretion einer oxydierenden Substanz angeregt. Indessen ist, wenn die Anpassung an SO_2 zum Ausdruck kommen soll, die Ggw. einer geeigneten nicht stabilen Mineralsubstanz oder eines leicht zersetzlichen Salzes notwendig. Im vorliegenden Fall wirkte K_2CO_3 günstig, Monocalciumphosphat nicht. Es mufs auch eine Bindung von SO_2 durch die Hefezelle stattfinden, da der SO_2-Gehalt der Asche bei der akklimatisierten Hefe viel gröfser war als bei der gewöhnlichen, doch stand die in der Asche gefundene SO_2-Menge in entschiedenem Mifsverhältnis zu der in der Fl. selbst enthaltenen. Nach allem läfst sich behaupten, dafs für die Vergärung SO_2-haltiger *Maischen*, wie Trauben- und Melassemaischen, die Anwendung akklimatisierter Hefen notwendig ist. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 23. 669—72. Dezember 1905. Labor. f. Mikrobiologie im Inst. JACQUEMIN.) MACH.

E. Jahn, *Myxomycetenstudien.* Die bei eingehenden Unterss. über die *Keimung der Sporen* gewonnenen Ergebnisse, nach denen die Keimungszeit besonders von dem osmotischen Drucke u. der Temperatur der umgebenden Fl., sowie vom Alter der Sporen abhängig ist, und nach denen manche Sporen nach vorübergehender Erwärmung, bezw. nach vorhergehender Austrocknung oder nach längerem Liegen in *Maltoselsg.* bedeutend besser keimten als vorher, führen Vf. zu der Annahme, daſs das Unvermögen der Keimung vieler Sporenarten auf der Stabilität einer Muttersubstanz beruht, in der erst der eigentliche „Erweckungsstoff" der Keimung enthalten ist. Dieser Stoff kann durch Befeuchten, durch erneutes Austrocknen u. durch die chemische Einw. verschiedener Substanzen abgespalten werden. Da anzunehmen ist, daſs der osmotisch wirksame Stoff im neubelebten Plasma ein Zucker ist, da Glykogenkugeln in den Sporen und austretenden Schwärmern nachzuweisen sind, da Glykogen beim Abbau Maltose liefert, und diese, wie oben angegeben, so günstig wirkte, liegt die Vermutung nahe, daſs der Erweckungsstoff, dessen Temperaturoptimum hoch über dem Optimum der anderen vitalen Funktionen des Myxomycetenplasmas liegt, ein *Enzym* ist, das aus Glykogen Maltose abbaut, also eine *Glykogenase.* (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 489—97. [13/12. 1905.] Berlin. Bot. Inst. d. Univ.) MACH.

Agrikulturchemie.

Wein, *Unter welchen Umständen wirkt eine Kalidüngung proteinvermindernd auf die Braugerste?* In einer unter gleichem Titel erschienenen Arbeit hat REITMAIR (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **8**. 863; C. **1905**. II. 1821; vergl. auch S. 154 u. 494) auch eine frühere Abhandlung des Vfs. über den Einfluſs der Düngung auf die *Braugerste* kritisiert. Gegen diese Kritik verwahrt sich Vf., legt seinen Standpunkt ausführlich dar und wendet sich seinerseits gegen die von REITMAIR aus seinen Unterss. gezogenen Schluſsfolgerungen, die nicht als einwandsfrei hingenommen werden können. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 60—66. 26/1. Weihenstephan.) MACH.

Heinr. Herweg, *Zur Beurteilung sogenannter Futterwürzpulver.* Vf. bespricht auf Grund von anderer Seite veröffentlichter Analysen das THORLEYsche Viehfutter, das Präparat Champion-Spice, Lactina, Bowick, Bauernfreude. In allen derartigen Mitteln werden Grundstoffe ganz übermäſsig überzahlt, ohne daſs die in den reklamehaften Anpreisungen in Aussicht gestellten Vorteile bei der Verfütterung eintreten. Wer sein Vieh schlecht füttert, wird auch durch Anwendung der Futterwürzpulver keinen höheren Ertrag erzielen u. dem, der gutes u. wohlschmeckendes Futter seinen Tieren verabreicht, nützen sie nichts. (Milchwirtschaftliches Centralblatt **2**. 81—87. Febr. Bonn-Poppelsdorf. Inst. für Tierzucht u. Molkereiwesen der Königl. Landw. Akademie.) WOY.

M. Hindhede, *Fütterung von Milchkühen.* Vf. berichtet über sehr umfangreiche dänische Fütterungsverss., die an erster Stelle dem Nachweis galten, in wieweit sich Körnerfutter, gleiche Teile Hafer und Gerste, bei Milchkühen durch Rübenfütterung ersetzen lasse. Alle Verss. ergaben übereinstimmend das sehr überraschende Resultat, daſs praktisch 1 Pfund Rübentrockenstoff immer 1 Pfund Korn ersetzen kann, selbst wo das Futter sehr wenig Eiweiſs enthält. Besonders interessant waren die Verss., bei denen absichtlich nebenher nur geringe Eiweiſsmengen gereicht wurden. Die kleine Eiweiſsmenge hat nicht den geringsten Einfluſs gehabt auf die spätere Milchergiebigkeit der Kühe, und obwohl in der Milch mehr Eiweiſs fortging, als nach den üblichen Verdauungsfaktoren verdauliches Eiweiſs eingeführt worden war, zeigten die Kühe keine Abmagerung oder sonstige Änderung

ihres ursprünglichen Zustandes. Vf. führt diese auffällige Erscheinung darauf zurück, daſs die jetzigen Verdauungskoeffizienten und die Ansichten über die für das Erhaltungsfutter nötigen Mengen irrig sind, und kommt zum Schluſs, daſs zunächst die bisher angewandten Koeffizienten sich zu allererst nach dem Nährstoffverhältnis richten und deshalb einen falschen Begriff von der wirklichen Verdaulichkeit des Eiweiſses geben.

Sodann werden die KELLNERschen Fütterungsverss. mit Aminen, insbesondere Asparagin (Z. f. Biolog. 39) kritisch durchgesprochen und aus ihnen etwas andere Schlüsse gezogen, als wie KELLNER sie gezogen hat. KELLNER schloſs, daſs bei dem eiweiſsreichen, für Produktionszwecke zur Verwendung kommenden Rationen das in denselben enthaltene Asparagin eine den Eiweiſsansatz befördernde Wrkg. zumeist nicht erkennen läſst, eine solche vielmehr nur äuſsert, wenn bei sonst ausreichender Nahrung groſser Eiweiſsmangel besteht, oder, wie im Erhaltungsfutter bei Stallruhe, an sich wenig Eiweiſs gereicht wird. Vf. führt die geringe Ausnutzung des Asparagins darauf zurück, daſs die Tiere schon vorher mehr als genug Eiweiſs erhalten hatten und daher nicht mehr brauchen konnten. Die neueren Verss. zeigen dagegen ganz unverkennbar, daſs bei reichlicher Kohlenhydratnahrung Asparagin- und selbst Ammoniak-N in die Fleischproduktion übergeht, beide also Eiweiſs ersetzen können. Die Milchmenge richtet sich nicht nach der Eiweiſsmenge im Futter. Dagegen richtet sich der Harn-N ganz besonders, ja, man kann wohl sagen allein, nach dem Eiweiſs im Futter. Vf. ist der Überzeugung, daſs in Deutschland noch viel zu viel Eiweiſs gereicht wird, er hält 2 Pfund Kuchen und ca. 80 Pfund Rüben (auſser Heu und Stroh) als passende Norm für eine Produktion von 20—25 Pfund Milch. (Milchwirtschaftliches Centralblatt 2. 49—78. Febr. Skanderborg.) WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. E. Bradley, *Untersuchung einiger Oregonbiberbauböden.* Die *Biberbauböden* (der Name rührt daher, daſs Biber durch Dammbauten einen wesentlichen Einfluſs auf die B. dieser Anschwemmungen ausüben), bestehen, wenn sie jungfräulich sind, hauptsächlich aus organ., torfartigem Material. Vf. berichtet über eine chem. Unters. solcher Böden vom Oregon. (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 64—65. Jan. Forest Grove. Oregon. Pacific Univ.) ALEXANDER.

Allerton S. Cushman, *Eine Untersuchung über Gesteinszersetzung durch den Einfluſs des Wassers.* Schon früher hat Vf. festgestellt, daſs Gesteinspulver sofort durch W. eine Zers. erfährt, so daſs empfindliche Indikatoren eine alkal. Rk. anzeigen. ROGERS fanden, daſs durch W. $^1/_8$—1% Mineral gel. werden, STORER hat danach berechnet, welche bedeutenden Mengen Kali dadurch aus dem Gestein entbunden werden, indem er auf die Wichtigkeit dieser Erscheinung für die Ackerwirtschaft hinwies. Vf. hat gepulverten *Orthoklas* mit W. untersucht und bei der Einw. von 100 g W. : 25 g Gesteinspulver 0,024 g Alkali herausgelöst. Beträchtlichere Mengen gehen in Lagg. von NH_4Cl (einem Elektrolyten), was damit zusammenhängt, daſs Kolloide negativer Natur geneigt sind, Basen festzuhalten, daſs ihre Wrkg. aber durch Elektrolyte parallelisiert wird. Die auffallende Erscheinung, daſs die Rk. mit W. sofort eintritt und sofort zu Ende kommt, ist jedenfalls auf Umhüllung der reagierenden Teilchen mit den Rk.-Prodd. zurückzuführen. Um das zu beweisen, hat Vf. endosmotische Verss. mit demselben Material, das immer wieder von neuem mit W. verrührt wurde, vorgenommen. In einer anderen Versuchsreihe stellte Vf. dadurch, daſs er das extrahierte Material von neuem in einer

Mühle zerrieb, fest, daſs das Alkali durch unmittelbare Wrkg. des W. frei wird und ursprünglich kein freier Bestandteil des Gesteinspulvers ist. Während eine erste Extraktion des Minerals 0,024% Alkali ergab, wurden bei der Endosmose dagegen 0,16% erhalten wahrscheinlich wegen der Ggw. von kolloidalem Al-Silikat. Vf. weist darauf hin, daſs die elektrische Endosmose Aussicht gebe, die quantitativen Verhältnisse nach der von BREDIG und Graf SCHWERIN aufgestellten Formel zu studieren. Er spricht seine Überraschung aus, daſs diese Methode überhaupt so wenig Anwendung *zur Trennung von Alkalien und SS.* von kolloidalen, schleimigen Stoffen gefunden hat. Für das vorliegende Problem scheint das Verf. von groſsem Nutzen zu sein. (Chem. News **93**. 50—53. 2/2.) MEUSSER.

Eugen Ackermann, *Technisch-mineralische Erforschung in Dahomey.* In Dahomey gibt es an der Mündung von Flüssen Lagunen mit hohem NaCl-Gehalt des W. (aus dem Meerwasser), eine zur Ziegelfabrikation wenig geeignete, tonartige Erde (mit Fe_2O_3 und viel SiO_2), Feldspat, Glimmer, der aber zu kleinblättrig zur industriellen Verwendung ist, Kaolin, der zum Anstreichen benutzt wird, Eisenmineralien und Schlackenablagerungen, und Kalkstein; Kohle (auſser schlechtem Torf), Metalle u. Edelsteine fehlen bis jetzt; von Halbedelsteinen sind nur schlechte Granaten gefunden worden. Der Boden ist für das W. sehr durchlässig. Die wichtigsten Lager der geologischen Perioden fehlen ganz. (Chem.-Ztg. **30**. 62 bis 63. 24/1.) BLOCH.

Analytische Chemie.

H. Gillot u. A. Grosjean, *Anwendung der pyknometrischen Methode zur Bestimmung des Gewichts und des Volumens von in Flüssigkeiten suspendierten Niederschlägen.* Bedeutet P das Gesamtgewicht der Mischung (Nd. + Mutterlaugen), D die D. dieser Mischung, V das Gesamtvolumen, p das Gewicht des gebildeten Nd., p' das Gewicht des Filtrats, v das Volumen des Nd., v' das Volumen des Filtrats, d die D. des Niederschlages und d' die D. des frei abfliefsenden Filtrats, so ist $p = (D-d')V \times k$, worin k eine für jeden Körper leicht zu bestimmende Konstante bedeutet, nämlich das Gewicht des Nd. entsprechend der Differenz der D. zwischen der Mischung u. dem Filtrat für ein gegebenes Volumen v. Nach der Gleichung: $k = \frac{p}{(D-d')V}$ wird sie um so kleiner, je gröſser die D. des Nd. ist. Ist diese unbekannt, so läſst sie sich leicht bestimmen. Da $v = V - \frac{P-p}{d'}$, so ist $d = \frac{p}{V - \frac{P-p}{d'}}$. In dieser Weise läſst sich durch einfache pyknometrische Bestst. das Volumen von Ndd. im Entstehungszustande ermitteln. Bei den Rkk.:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2NaCl,\ Al_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 6H_2O = Al_2O_3,$$
$$3H_2O + 3(NH_4)_2SO_4,\ CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4 \text{ und}$$
$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2CH_3COOH$$

ist die Absorption durch den Nd. gleich Null, und man kann annehmen, daſs die Zus. des frei ablaufenden Filtrats die wahre Zus. der den Nd. im Moment seiner B. umgebenden Mutterlauge angibt. Für eine Mischung, die 1 Vol. eines 1 einnimmt, und aus der sich ein Nd. von etwa 10 g Gewicht abscheidet, beträgt der Fehler für 10 g des Nd. beim:

$PbSO_4$	D. 6,29	$\pm$ 0,018	ccm (Mittel von 4 Verss.)
$BaSO_4$	D. 4,40	$\pm$ 0,042	„ (Mittel „ 15 Verss.)
$CuO, 2H_2O$ . . .	D^{15}. 3,08	$\pm$ 0,126	„ (Mittel „ 4 Verss.) [1]
$Al_2O_3, 3H_2O$ . . .	D^{15}. 2,46	+ 0,184	„ (Mittel „ 4 Verss.)
CaC_2O_4	—	+ 0,527	„ (Mittel „ 5 Verss.)

[1]) Dieses Hydrat ist bei Ggw. von etwas Zucker in sehr verd. Lsg. beständig.

Aufser bei der Rk. $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$, worüber noch weitere Unterss. erforderlich sind, hat in allen anderen Fällen die B. des Nd. zu keiner Absorption des gel. oder lösenden Körpers und der aus der gefundenen D. des Filtrats berechnete Wert *k* entspricht dem, der aus der theoretischen D. berechnet worden. Bezüglich der Einzelheiten der Unterss. wie auch der Erniedrigung des Koeffizienten *k* bei der Zunahme der D. mufs auf das Original verwiesen werden. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 190—211. Juli. [26/7.] 1905.)

ROTH-Breslau.

M. Dennstedt und **F. Hafsler**, *Vereinfachte Elementaranalyse für die Untersuchung von Steinkohlen.* (Vgl. Chem.-Ztg. **29**. 52; Z. f. angew. Ch. **18**. 1134; C. **1905**. I. 627; II. 917 u. S. 81.) Zur Analyse der Steinkohlen benutzt man das S. 82 (Fig. 4) abgebildete Einsatzrohr *a*, wodurch unter Anwendung des Doppelgestelles (Modell DENNSTEDT-KLÜNDER) leicht u. schnell 2 Verbrennungen gleichzeitig und 6—8 in einem Tage sich durchführen lassen. Das Zurückwägen der Schiffchen ergibt genaue Aschenbestst., u. durch Feststellung des Eisen-, Schwefelsäure-, Kalkgehaltes und des in HCl unl. Rückstandes in der Asche vervollständigt man die Schwefelbest. aus den Absorptionsschiffchen und erfährt die vorhandene Menge Schwefelkies u. Gips, somit alle für den Gastechniker interessanten Daten. Von den bisher fühlbaren Fehlerquellen ist bei der Anordnung der Vff. die eine (ungenügende Absorption der schwefligen und salpetrigen S.) durch Schiffchen mit angemessen erhitztem, dann absolut sicher wirkendem Bleisuperoxyd vermieden. Zur Aufklärung der zweiten Fehlerquelle, *Verbrennung des Methans*, leiteten die Vff. in ihrem Ofen mit doppelter Gaszuführung mit wechselnder Geschwindigkeit des Gas- und O-Stromes reines Methan, Gemische von Methan und H und endlich Leuchtgas über eine lange Schicht von glühendem CuO oder über stark erhitztes Platinblech, absorbierten die Verbrennungsprodd. in gewohnter Weise, leiteten die aus den Absorptionsapp. austretenden Gase nochmals über glühendes CuO oder Pt, erhitzten dieses sogar im elektrischen Ofen im Porzellanrohr auf 1200°, schickten die Gase nochmals durch Absorptionsapparate und bestimmten so die Menge des im ersten Rohr unverbrannt gebliebenen Gases. Auf diese Weise stellten sie fest, dafs reines Methan bei der gewählten Anordnung niemals, weder über CuO, noch über Pt, vollständig verbrennt; die Menge des unverbrannten Gases ist um so gröfser, je gröfser der Sauerstoffüberschufs ist, und je langsamer die Verbrennung geleitet wird; sie ist im allgemeinen gröfser bei CuO als bei Pt. Die Mengen des in den zweiten Absorptionsapparaten gefundenen W. und der CO_2 stimmen nicht immer auf das im Methan enthaltene Mengenverhältnis von H zu C (letzterer ist meist im Überschufs), so dafs man auf B. von H-ärmeren KW-stoffen oder von CO bei der unvollständigen Verbrennung im ersten Rohre schliefsen mufs. — Bei grofser Geschwindigkeit der Verbrennung mit möglichst der theoretischen O-Menge ist die Menge des Unverbrannten praktisch unwesentlich und einflufslos. Ist dem Methan H, oder, wie im Leuchtgas, H mit anderen brennbaren Gasen beigemischt, so wird die Menge des Unverbrannten herabgedrückt und schliefslich = 0, wenn man schnell und mit nicht zu grofsem Überschufs an O verbrennt. Diese Beimengungen sind bei Verbrennung von Steinkohle stets vorhanden, u. es geht hierbei aufserordentlich wenig unverbranntes Methan über das glühende Pt, wenn die

Vergasung von Anfang an eine flotte ist, wenn man ferner die Kontaktsubstanz wenigstens an einer Stelle, immer jedoch an dem der Substanz zugekehrten Ende, zur hellen Rotglut erhitzt; das erreicht man im Doppelofen am besten, wenn man den Spalt des darunter stehenden Brenners, der eine besonders starke Flamme geben muſs, quer stellt; bei weniger günstig (als Pt) wirkendem CuO ist eine hellrotglühende Schicht von mindestens 15—20 cm notwendig.

Zur Ausführung der Unters. bringt man mit dem Einsatzrohr im Porzellanschiffchen etwa je 0,3 g einer guten Durchschnittsprobe lufttrockener Kohle in die mit drei Bleisuperoxydschiffchen im O-Strom getrockneten, mit den Absorptionsapparaten versehenen, im Doppelgestell liegenden Verbrennungsröhren, in denen die Kontaktsubstanz schon zum Glühen, der vordere Teil gleichmäſsig auf etwa 320° erhitzt ist, schiebt das Einsatzrohr bis auf einige cm an das glühende Pt, entzündet gleichzeitig die hintere Flamme und erhitzt hier je nach der Zersetzlichkeit der betreffenden Kohle schwächer oder stärker; je gasreicher die Kohle ist, um so vorsichtiger muſs erhitzt, um so länger das Einsatzrohr (vor der Einschnürung bis zu 15 cm) gewählt werden; erst nach genügend vorgeschrittener Verkokung soll sich gewöhnlich die Kohle selbst entzünden. Ist die Kohle gasarm, so ist eine sofort eintretende Entzündung ungefährlich. Entsteht bei gasreichen Kohlen am vorderen Ende des Einsatzrohres eine kleine Flamme, so muſs man durch Zurücknehmen des hinteren Brenners und des Daches die Zers. so weit mäſsigen, daſs die kleine Flamme möglichst nur im Innern des Einsatzrohres brennt. — Ist die Vergasung der Kohle beendet, so verstärkt man den O-Strom; der Rückstand verbrennt darauf unter lebhaftem Aufglühen; man verfährt dann weiter, wie in der „Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse", Hamburg, Otto Meissner, 1903, angegeben; die eigentliche Verbrennung ist bei einiger Übung in etwa $^1/_2$ Stde. beendigt.

Man kann im Doppelofen 2 Proben derselben Kohle gleichzeitig verbrennen u. bei niedrigem S-Gehalt das PbO_2 sämtlicher Schiffchen vereinigen u. gemeinsam extrahieren. — Um zu verhüten, daſs nicht H_2SO_4 in den Verbrennungsröhren zurückbleibe, ist das erste PbO_2-Schiffchen bis auf etwa 6 cm der Kontaktsubstanz zu nähern und der vordere Teil des Rohres auf rund 320° zu erhitzen; die dazu nötige Höhe des Flämmchens stellt man einmal mit Hilfe eines eingelegten Thermometers fest. Bei sehr genauen Analysen spült man zur Einbeziehung der H_2SO_4, die vom Alkali des Glases zurückgehalten wird, die Röhren mit Einsatzröhren und Kontaktsubstanz mit W. aus u. vereinigt das W. mit der Extraktionsfl. des PbO_2. — Ist die Kohle sehr H-reich u. C-arm, entzündet sie sich sehr leicht, u. entwickelt sie lebhaft Gas, so wendet man doppelte O-Zuführung an. Diese ist auch für gewöhnliche Steinkohle brauchbar, ungeeignet aber bei Anwendung des Doppelofens; für diesen Fall ist daher das einfache Einsatzrohr vorzuziehen; für *Verbrennung von Koks* ist auch dieses überflüssig. (J. f. Gasbel. **49**. 45—47. 20/1. Hamburg. Chem. Staatslab.) Bloch.

J. Alan Murray, *Mechanische Analyse von Böden.* Die gebräuchlichen Sedimentiergefäſse haben den Fehler, daſs die in der Fl. verteilten Bodenteilchen einen ungleich langen Weg bis zum Absitzen zurückzulegen haben, und daher nur unvollkommen getrennt werden. Vf. verwendet deshalb einen ca. 200 ccm fassenden Erlenmeyerschen Kolben, dessen 2,3 cm weiter, flanschloser Hals mit einem genau ebenso weiten 147 cm langen Glasrohr durch einen Kautschukschlauch gut aneinanderstoſsend verbunden ist. Man bringt 5 g lufttrockene Feinerde in verd. NH_3-Lsg. verteilt in den Kolben, füllt ihn und das aufgesetzte Rohr vorsichtig mit W., verschlieſst die Rohrmündung, kehrt den App. um, bringt die Mündung in eine mit W. gefüllte Glaswanne, öffnet und stellt sofort ein kleines Porzellanschälchen unter die Mündung, das nach bestimmten Zeiträumen durch eine andere ausge-

wechselt wird, wobei darauf zu achten ist, daſs nichts aufgewirbelt wird. Die in den Schälchen abgesetzten Teilchen werden zur Trockne gebracht und gewogen. Bei bindigen Böden empfiehlt es sich, die feineren u. gröberen Teilchen zunächst dadurch zu trennen, daſs man nach dem Einbringen der in verd. NH_3 aufgeschlämmten Feinerde in den Kolben 15 Min. stehen läſst, die Fl. abgieſst u. zuerst die gröberen Teile, sodann die in der abgegossenen Fl. enthaltenen, feineren Teile zusammen mit den vorher noch nicht abgesetzten Teile der angegebenen Behandlung unterwirft. Die Menge der sich nach längerer Zeit (7 Stdn.) nicht absetzenden Partikelchen wird schlieſslich durch Eindampfen eines aliquoten Teiles der Gesamtflüssigkeit und Wägen des Rückstandes bestimmt. Bei den vom Vf. ausgeführten Verss. zeigten die Teilchen der einzelnen Fraktionen nur geringe Differenzen in ihren Dimensionen, auch Parallelbestst. lieferten gute Werte. Um eine gemeinsame Basis für den Ausdruck der Resultate zu erhalten, empfiehlt Vf., diejenigen Partikelchen zu vereinigen, die 1 cm der Fallhöhe nach 1, bezw. 5, 10, 20, 100, 400 Sekunden zurücklegen. (Chem. News **93**. 40—42. 26/1.) MACH.

Em. Winssinger, *Kritische Bemerkungen zu den Siebvorschriften, insbesondere der Phosphate.* In den belgischen und französischen Vereinbarungen bezeichnet man ein Sieb mit Nr. 80, wenn 80 Fäden des Siebes auf einen französischen Zoll gehen. Es fehlt aber jede Vorschrift über Dicke und Art des Siebmaterials, wiewohl durch beide sehr erheblich die Menge des Absiebbaren beeinfluſst wird, sowie über die Dauer des Siebens. Vf. hält in dieser Hinsicht eine genauere Fassung der Vorschriften für dringend notwendig. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 143 bis 148. 22/5. 1905. Aiseau.) WOY.

Ludwig Schucht, *Analytisches aus der Superphosphatindustrie.* Nach einem kurzen Rückblick auf frühere Verff. der Wasserbest. im *Superphosphat* teilt Vf. eine neue „Alkoholmethode" zur Wasserbest. mit, die bereits die Billigung der analytisch-technischen Kommission des Vereins Deutscher Düngerfabrikanten gefunden hat. Man zerreibt 2 g Superphosphat in einer Glasschale von 6 cm Durchmesser und Ausguſs durch ein Pistill mit 20 ccm absol. A., rührt während einer Stunde öfter um, dekantiert dann auf ein mit absol. A. entwässertes und gewogenes Filter unter Benutzung der Saugpumpe, bringt den Schaleninhalt aufs Filter, spült mit A. aus und wäscht mit Ä. nach, bis dem Filter aller A. entzogen ist. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenschranke bei 120° getrocknet, bis konstantes Gewicht erzielt wird (a), etwa 3 Stunden, wobei man erst schnell in den Exsikkator bringt, annähernd wägt, nochmals trocknet und jetzt schnell auswägt. Filter mit Inhalt wird in einem Wägegläschen im Trockenschranke bei etwa 40° vom Ä befreit. Ist der Ä-Geruch verschwunden, so muſs gewogen werden (b). $\%\ H_2O = 50\ [2 - (a + b)]$. Von Fe- und Al-Salzen, sowie von organischer Substanz herrührende Trübungen im Filter stören nicht.

Vf.s Oxalatmethode zur Best. der freien S. im Superphosphat (Z. f. angew. Ch. **18**. 1020; C. **1905**. II. 512) wurde angefochten, weil sie gegenüber der direkten Titration zu wenig freie S. finden lasse. Vf. weist durch neue Analysen nach, daſs die direkte Titration unrichtige und wechselnde Zahlen ergeben muſs, andererseits die Oxalatmethode derartige Fehlerquellen nicht aufweist. Er knüpft daran theoretische Überlegungen über die Wrkg. des NaCl-Zusatzes bei der Oxalatmethode u. des Acetons bei der Auswaschmethode. (Die Chem. Ind. **28**. 505; C. **1905**. II. 1294.) Der Vorschlag, die freie S. des Superphosphats durch ihre Inversionskraft auf Rohrzucker zu bestimmen, ist unbrauchbar, da die freie S. katalytisch wirkt, u. eine Proportionalität zwischen Säuremenge und reduzierter Zuckermenge nicht besteht.

Bei der Analyse der technischen *Kieselflufssäure* genügt die Gehaltsermittlung aus der D. nicht. Man wäge 50 ccm S. ab, fülle zum Liter und titriere 50 ccm mit $^1/_2$ n. Lauge h. unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung; 1 ccm $^1/_2$-n. Lauge = 0,0095 g F = 0,012 g H_2SiF_6. Bei Ggw. von HF in der Kieselflufssäure titriere man die S. in einer Platinschale mit $^1/_2$-n. Lauge einerseits und wäge den nach STOLBA durch KCl und C_2H_5OH gefällten K_2SiF_6-Nd. andererseits. Wenn keine freie HF vorhanden ist, so muſs man bei der Titration des K_2SiF_6 2—3-mal soviel Natronlauge gebrauchen, als bei der unmittelbaren Titration der S. Methylorange ist als Indikator nicht so gut brauchbar wie Phenolphtaleïn.

Im technischen *Kieselfluornatrium* führt man die Wasserbest. am besten so aus, daſs man 2 g Substanz im Platinschiffchen in eine Röhre einschiebt, 3 Stunden Luft von 100° darüberleitet und diese hinterher durch $^1/_2$-n. Lauge gehen läſst. Zu dem Gewichte der trockenen Substanz wird dann die durch Zurücktitrieren der Lauge gefundene Menge S. (HCl, wenn NaCl Fällungsmittel gewesen ist) hinzuaddiert. Die freie S. titriert man direkt in 3 g mit Methylorgange als Indikator. Zur Best. des Na_2SiF_6 ist die Methode HAUFFE die beste. Empfehlenswert ist die maſsanalytische Methode, daſs man 1 g Substanz in 150 ccm W. mit Phenolphtaleïn als Indikator h. bis zur bleibenden Rötung titriert. 1 ccm $^1/_2$-n. Lauge = 0,0235 g Na_2SiF_6. Die vorhandene Menge freier S. ist in ccm $^1/_2$-n. Lauge in Abzug zu bringen. Obiges Lösungsverhältnis ist innezuhalten, andernfalls decken sich die Resultate nicht mit der Fluorbest. (Z. f. angew. Ch. **19**. 183—87. 2/2. 1906. [22/12. 1905]. Vienenburg.) WOY.

O. Dony, *Einige neue Fortschritte der Elektroanalyse.* Vf. berichtet über die groſsen analytischen Erfolge, welche durch Einführung von Hg-Kathoden und rotierenden Elektroden erzielt worden sind. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 136—42. Mai. [15/3.*] 1905. Hainaut. Elektrochem. Lab. der Minenschule und des Polytechn.) WOY.

Eduard Salm, *Kolorimetrische Affinitätsmessungen.* Durch Verdünnung von KOH oder HCl kann man eine Reihe von Standardlsgg. herstellen, deren H'-Ionengehalt sich nach fallenden Zehnerpotenzen von $2—5 \cdot 10^{-15}$-n. ordnet. Für jede dieser Lsgg. kann ein Indikator gefunden werden, der bei dem betreffenden H'-Gehalt einen Farbenumschlag erleidet. Vergleicht man die zu untersuchende Lsg. kolorimetrisch mit einer passend gewählten Standardlsg., so kann man die H'-Ionenkonzentrationen der erstere genau ermitteln. Dieses Verf. eignet sich besonders zur Affinitätsbest. zweibasischer SS., die bei starker Verdünnung ternär dissociieren, u. deren Λ_∞ daher nicht direkt bestimmt werden kann. Entsprechende Verss. wurden mit *Oxalsäure*, *Weinsäure*, *Fumarsäure* und *Kampfersäure* angestellt und ihre Dissociationskonstanten in guter Übereinstimmung mit den OSTWALDschen Werten gefunden.

Die Dissociationskonstante einer Indikatorsäure oder -base selbst kann auf folgende Weise bestimmt werden: sie ist nämlich gleich der H'-, bezw. OH'-Konzentration einer Lsg., die zur Hälfte dissociiert ist. Eine solche Lsg. stellt bei zweifarbigen Indikatoren, wie Lakmus, genau den Farbenumschlag dar. Bei einfarbigen (Phenolphtaleïn) erhält man sie durch Säurezusatz zu der vollständig rot gefärbten Lsg., bis die Farbenintensität auf die Hälfte gesunken ist. Die H'-Ionenkonzentrationen dieser halbdissociierten Indikatorlsgg. wurden durch Gasketten-messungen ermittelt und für die wichtigsten Indikatoren folgende Dissociations-konstanten gefunden:

a) Indikatorsäuren.		b) Indikatorbasen.	
Methylorange	$K. = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$	*Cyanin*	$K. = 4{,}2 \cdot 10^{-9}$
p-Nitrophenol	„ $= 2{,}3 \cdot 10^{-7}$	*Dimethylaminoazobenzol*	„ $= 1{,}45 \cdot 10^{-11}$
Rosolsäure	„ $= 1{,}1 \cdot 10^{-8}$		
Alizarin	„ $= 8{,}8 \cdot 10^{-9}$		
Phenolphtalein . . .	„ $= 8{,}0 \cdot 10^{-10}$		

Die Kenntnis der Dissociationskonstanten ermöglicht es, den jeweilig brauchbarsten Indikator zu wählen. (Z. f. Elektroch. **12**. 99—101. 9/2. [20/1.] Aachen.) SACKUR.

Otto Folin, *Über Sulfat- und Schwefelbestimmungen.* Die Rk. bei Zusatz von $BaCl_2$ zu Sulfatlsgg. liefert keineswegs bloſs die beiden Prodd. $BaSO_4$ und MCl. HULETT u. DUSCHAK (Z. f. anorg. Ch. **40**. 196; C. **1904**. II. 475) konnten Cl im $BaSO_4$-Nd. nachweisen u. diesen Befund auf die angenommene B. von $BaCl \cdot HSO_4$ wie auch auf die von $(BaCl)_2SO_4$ und von $(HSO_4)_2Ba$ zurückführen. — Der $BaSO_4$-Nd. hat nicht nur die Tendenz, zu hohe Analysenwerte, sondern, wie Vf. zeigt, auch zu niedrige zu geben, u. das schwach erhitzte $BaSO_4$ gibt unter solchen Umständen sowohl HCl als auch Schwefelsäure ab. Veranlaſst durch dieses Verhalten studierte Vf. die genauen Bedingungen, unter welchen die richtigen Werte für $BaSO_4$ erhalten werden. — Um aus gut ausgebildeten Kristallen bestehende $BaSO_4$-Ndd. zu erhalten, muſs sowohl die Sulfat- als die $BaCl_2$-Lsg. verd. sein, und letztere muſs langsam tropfenweise zugefügt werden. Die Sulfatlsg. soll nicht mehr als 200 mg $BaSO_4$ für 100 ccm liefern, und für das $BaCl_2$ ist die 10%ige als die stärkste geeignete Lsg. gefunden worden. Ein sehr geringer Überschuſs von $BaCl_2$ genügt zur Fällung. Im allgemeinen genügen 5—10 ccm einer 10%ig. $BaCl_2$ tropfenweise der w. Sulfatlsg. innerhalb 2—10 Min. zugesetzt bei der Sulfatbest. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ebenfalls einen gut kristallisierten Nd., in diesem Falle soll aber eine 5%ig. $BaCl_2$-Lsg. angewendet werden. Diese an K_2SO_4-Lsgg. gewonnenen Resultate können jedoch nicht auf andere Sulfatlsgg. übertragen werden, so gibt reine H_2SO_4-Lsg. sowohl mit 5- als mit 10%ig. $BaCl_2$ bei Siedetemperatur genaue Werte, während die Ggw. von nur 1 g KCl in der H_2SO_4 die Genauigkeit der Best. beeinträchtigt, indem zu geringe Werte erhalten werden. Dem störenden Einfluſs von KCl wird durch Zusatz eines Überschusses von NaCl (4 g auf 1 g KCl entgegengewirkt. Ammoniumchlorid wirkt ähnlich wie KCl, wenn auch schwächer. Ggw. einer gewissen Menge freier HCl (1—4 ccm konz. S. in 150 ccm Lg.) ist unbedingt erforderlich für die korrekte Bariumsulfatbest. — Für die Best. der *anorganischen Sulfate* im Harn gibt Vf. folgende Vorschrift: Etwa 100 ccm W., 10 ccm verd. HCl (1 Tl. konz. S. zu 4 Volumenteilen W.) u. 25 ccm Urin werden in einen Erlenmeyerkolben von 200—250 ccm Inhalt gebracht. 10 ccm 5% $BaCl_2$-Lsg. werden tropfenweise, ohne Schütteln oder Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt und nach einer Stunde oder später durch einen Goochtiegel filtriert. Der Nd. wird mit etwa 250 ccm k. W. gewaschen, getrocknet und dann vorsichtig, etwa 10 Minuten, geglüht. — Für die Best. der *Gesamtsulfatmenge* gilt folgende Vorschrift: 25 ccm Urin und 20 ccm verd. HCl [1 Tl. HCl (D. 1,20) : 4 Tln. W.] oder 50 ccm Urin und 4 ccm konz. HCl werden während 20—30 Min. mäſsig gekocht, dann der Kolben gekühlt, die Fl. mit k. W. auf 150 ccm verdünnt und zu der k. Lsg. 10 ccm eines 5%ig. $BaCl_2$ ohne Schütteln zugefügt. Die Best. kann auch in der Hitze ausgeführt werden. — Die *Ätherschwefelsäuren* können aus der Differenz zwischen den anorganischen und den Gesamtsulfaten berechnet werden. Bei der direkten Best. muſs darauf hingewiesen werden, daſs die Anwendung von Ba(OH)$_2$ nach der SALKOWSKIschen Methode nachteilig ist. Eine gute Vorschrift bei gröſseren Urinmengen ist die folgende: 125 ccm Urin mit 75 ccm W. und 30 ccm verd. HC

(1 : 4) verd. wird in der Kälte mit 20 ccm einer 5%ig. $BaCl_2$-Lsg. gefällt. Nach einstündigem Stehen wird das Gemisch durch ein trockenes Filter filtriert u. 125 ccm des Filtrates wenigstens 30 Min. gelinde gekocht, erkalten lassen und filtriert. — Zur Best. des *Gesamtschwefels* werden 25 ccm Urin in einem grofsen Nickeltiegel mit 3 g Na_2O_2 versetzt, das Gemisch bis zu Sirupkonsistenz eingedampft und dann bis zur Trockene vorsichtig erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird mit 1—2 ccm W. befeuchtet und nach Zusatz von 7 g Na_2O_2 das Gemisch etwa 10 Min. bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt. Nachdem man einige Minuten erkalten liefs, kocht man das Gemisch wenigstens $^1/_2$ Stunde mit etwa 100 ccm W., dann wird es mit h. W. in einen Erlenmeyerkolben gespült u. auf etwa 250 ccm verdünnt. Zu der fast kochenden Lsg. wird nun langsam konz. HCl (etwa 18 ccm S. auf 8 g des Peroxyds) zugesetzt und der etwa unl. gebliebene Rückstand nach dem Erkalten abfiltriert. Zu der klaren Lsg. werden 5 ccm verd. A. (1 A. zu 4 W.) gefügt, das Kochen einige Minuten weitergeführt; 10 ccm einer 10%ig. BaCl-Lsg. tropfenweise hinzugefügt und die Lsg. in der Kälte vor dem Filtrieren 2 Tage stehen gelassen. (Journ. of Biolog. Chem. 1. 131—59. Januar 1906. [11/10. 1905.] Waverley. Mass. Chem. Lab. d. Mc Lean Hospitals.) Rona.

G. Lunge u. R. Stierlin, *Zur Bestimmung des Schwefels in zinkhaltigen Abbränden und analogen Fällen.* Die Watson-Lungesche Methode zur Best. des S in Abbränden (Erhitzung mit $NaHCO_3$ von genau bekanntem Titer und Rücktitrierung, wobei durch den Luftsauerstoff der S in Sulfat übergeht u. den alkalimetrischen Titer entsprechend vermindert) ist bei zinkhaltigen Abbränden oder bei zinkfreien Abbränden von sehr hohem S-Gehalt nicht brauchbar. Dagegen ist auch in solchen Fällen die nachstehend beschriebene Lunge-Stierlinsche Methode verwendbar, nach welcher die Substanz mit $NaHCO_3$ u. $KClO_3$ mäfsig, aber nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird, wobei der S durch das Chlorat oxydiert und durch Rücktitration auf alkalimetrischem Wege bestimmt wird.

Für normale, d. h. etwa bis 5% S haltende Kiesabbrände mischt man genau 2 g $NaHCO_3$ von bekanntem alkalimetrischen Titer in einem Nickeltiegel von 20—30 ccm Inhalt mittels eines abgeplatteten Glasstabes innigst mit 3,206 g des analysenfein gepulverten u. durch Müllergaze gebeutelten Abbrandes u. erhitzt mit etwa 2 g fein zerriebenem $KClO_3$ 30 Min. über einer 3—4 cm hohen Flamme, deren Spitze noch etwa 2—3 cm vom Tiegelboden entfernt ist, darauf weitere 20 Minuten mit gröfserer Flamme, deren Spitze eben bis zum Boden des Tiegels reicht, und schliefslich 10 Minuten mit noch stärkerer Flamme, so dafs der Tiegelboden deutlich rotglühend wird, der Inhalt jedoch nicht schmilzt, sondern nur sintert. Der Tiegel mufs während des Erhitzens bedeckt sein, es darf kein Umrühren darin stattfinden, weil sonst entweichende CO_2 und O ein Verstäuben veranlassen. Man entleert den Inhalt des Tiegels nun in eine Porzellanschale, wäscht mit W. nach, kocht unter Zusatz von 25 ccm konz., völlig neutraler, von $MgCl_2$ völlig freier Kochsalzlsg. (ohne diesen Zusatz ist es oft schwer zu vermeiden, dafs später etwas Eisenoxyd durchs Filter geht), bis sich eben Kochsalz auszuscheiden beginnt, filtert das Unlösliche durch ein Filter „Schleicher & Schüll Nr. 590“ ab, wäscht bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion mit kochsalzhaltigem, neutral reagierendem W. aus, kühlt die Lsg. ab u. titriert mit Methylorange u. $^1/_1$-n. HCl (von der jedes ccm 0,05305 g Na_2CO_3 = 0,01603 g S anzeigt). — Wenn 2,000 g Dicarbonat *A* ccm und die Lsg. der Schmelze beim Rücktitrieren *B* ccm von $^1/_1$-n. HCl brauchen, so ist der Prozentgehalt an S = $\frac{A-B}{2}$; verwendet man $^1/_5$-n. HCl, so wird dieser Ausdruck $\frac{A-B}{10}$.

Dieses Verf. gibt bei zinkfreien Abbränden dasselbe Resultat wie das WATSON-LUNGEsche Verf., gibt richtige S-Gehalte bei Abbränden von wirklicher Zinkblende; bei hohem Zn-Gehalt kommt es vor, daſs infolge der Ausscheidung von ZnO und Carbonat beim Titrieren eine Trübung eintritt, welche die Erkennung der braunroten „Übergangsfarbe“ oder „Mischfarbe“ des Methylorange erschwert; in diesem Falle wird besser sowohl der Titer des reinen Dicarbonats, wie derjenige der am Schluſs erhaltenen Lsg. auf ausgesprochen rote Färbung des Indikators bezogen. — Bei hochschwefelhaltigen Abbränden (d. h. 6% S u. darüber) mischt man, um die Oxydation vollständig zu machen u. ein Schmelzen zu verhüten, 1,603 g Abbrand, 2,000 g $NaHCO_3$, 4 g $KClO_3$ u. 2—3 g S-freies Fe_2O_3; der Prozentgehalt an S ist dann $= A—B$. — Für ungeröstete, grüne *Zinkblende* nimmt man 0,3206 g Blende, 2,000 g $NaHCO_3$, 2 g $KClO_3$ und 2 g S-freies Fe_2O_3; der S-Gehalt entspricht der Formel $5(A—B)$ bei Anwendung von $^1/_1$-n. S. oder $A—B$ bei Anwendung von $^1/_5$-n. S. — Für ungerösteten, grünen *Schwefelkies* gelten dieselben Mischungsverhältnisse u. Berechnungsformeln wie für Zinkblende. Die experimentellen Einzelheiten, welche die Grundlage des Verf. bilden, wolle man im Original nachsehen. (Z. f. angew. Ch. **19**. 21—27. 5/1. 1906. [5/11. 1905.] Zürich. Techn.-chem. Lab. des Polytechnikums.) BLOCH.

F. Haufsding, *Versuche mit dem elektrischen Tiegelofen von W. C. Heraeus bei Phosphatanalysen.* Der zu glühende Pt-Goochtiegel steht in dem $1^1/_2$ Amp. und 220 Volt erfordernden Ofen auf einem Quarzglasdreieck oder auf Pt-Folie; der Deckel des Ofens ist zur Vermeidung des Abspringens von Chamottestückchen mit Pt-Folie bekleidet. Das Ammoniummagnesiumphosphat geht durch 2 Minuten langes Glühen ohne P_2O_5-Verluste in rein weiſses, gewichtskonstantes Pyrophosphat über. Die Haltbarkeit der Pt-Tiegel, die nicht mehr mit der Gasflamme in Berührung kommen, vergröſsert sich beträchtlich. (Chem.-Ztg. **30**. 60—61. 24/1. Berlin, agrik.-chem. Versuchsstat.) BLOCH.

D. L. Randall, *Das Verhalten von Eisenchlorid im „Zinkreduktor“.* Schon früher hat sich eine Säule von amalgamiertem Zn zur Reduktion von Ferrisulfat zu Ferrosalz als brauchbar erwiesen, so daſs letzteres durch Permanganat titriert werden konnte. Es herrschte damals indessen die Ansicht, daſs diese Best. durch Ggw. von Chloriden und Nitraten gestört werde. Bei den jetzigen Verss. zeigte es sich, daſs Ggw. von Chloriden nicht schädlich ist, wenn nicht mehr als ca. 20—30 ccm kons. HCl in einer Verdünnung von 1 l vorhanden sind und in Ggw. von 1 g Manganosulfat titriert wird. Unter ähnlichen Bedingungen in Ggw. von nicht zu viel HCl ist diese Methode auch zur Best. von Ferrichlorid anwendbar. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 128—30. Februar. Kent. Chem. Lab. of Yale Univ.) MEUSSER.

Ed. Graefe, *Einige Anwendungen des Tetrachlorkohlenstoffs im Laboratorium.* CCl_4 übertrifft an Lösungsvermögen für *Paraffin* alle anderen üblichen Lösungsmittel; so sind nach Vf. bei 20° von Paraffin, F. 53,5°, l. in je 1 ccm: Essigäther 1,1, Aceton 1,2, 96%ig. A. 1,9, Ä. 83,4, PAe. 200, Lg. 244, Chlf. 246, Bzl. 285 und CCl_4 317 mg. Es empfiehlt sich daher, zur Best. der Jodzahl von Paraffin dasselbe statt in Chlf. in dem weit billigeren CCl_4 zu lösen, und zwar genügt der technische, noch CS_2 enthaltende CCl_4. Nur bei der Unters. von *Holzpech* versagt die Anwendung von CCl_4 zur Best. der Jodzahl. — Derselbe leistet ferner gute Dienste bei der fraktionierten Ausfällung des bekanntlich aus verschiedenen KW-stoffen der Paraffin-, Olefin- etc. Reihe bestehenden *Paraffins.* Bisher fällte man in äth. Lsg. durch allmählichen Zusatz von A. bei 20° nach und nach die härteren Paraffine aus. Bei sehr harten Paraffinen, namentlich den hochschm.

Javaparaffinen, sind aber sehr grofse Mengen Ä. zur Lsg. erforderlich, ferner aber fallen durch den Alkoholzusatz u. durch die Abkühlung infolge der Ä.-Verdunstung die ersten Fraktionen sehr grofs aus. Von CCl_4 genügen, selbst bei den härtesten Paraffinen, 20 ccm, bei Zusatz der ersten Tropfen A. tritt infolge des Wassergehaltes (ca. 4%) eine Trübung auf, die bei weiterem Zusatz von A. verschwindet. Man kann, wie Vf. an einer Probe Javaparaffin, F. 58,4°, zeigt, mit CCl_4 die ersten Fraktionen beliebig klein gestalten u. so konstatieren, dafs keine wesentlichen Mengen von über 65° schm. Anteilen in dem untersuchten Paraffin enthalten waren. In Anbetracht der weiteren Vorzüge des CCl_4 (Billigkeit, Unentflammbarkeit etc.) wird man den Ä. in der Fällungsanalyse, besonders bei Hartparaffinen, zweckmäfsig durch CCl_4 ersetzen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 30—32. Febr. Webau.)
ROTH-Breslau.

Waldemar Koch und **Herbert S. Woods**, *Die quantitative Bestimmung der Lecithane.* Vff. untersuchten die relativen Mengenverhältnisse des Lecithins und Kephalins in verschiedenen tierischen und pflanzlichen Substanzen nach dem modifizierten Verf. von THUDICHUM. Der alkoh. Organauszug wird mit alkoh. Bleiacetat gefällt, wobei nur Kephalin niedergeschlagen wird. Die B. des Nd. wird durch Kochen und Zusatz von wenig NH_3 beschleunigt. Die Best. des Phosphors im Filtrat (nach der Methode von NEUMANN) wird auf Lecithin, des im Nd. auf Kephalin berechnet. Vor der Behandlung mit Bleiacetat wurden das Lecithin und Kephalin durch Fällung mit Chlf. in saurer Lsg. von den anorganischen Phosphaten getrennt. In einer Tabelle werden die Analysenergebnisse zusammengestellt. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 203—11. Jan. 1906. [20/9. 1905.] Missouri, Columbia, Mo. Lab. f. physiolog. Chem. d. Univ.) RONA.

C. A. Herter und **M. Louise Foster**, *Methode zur quantitativen Bestimmung des Indols.* Wird eine verd. Lsg. von Indol (1 : 100 000 W.) mit KOH schwach alkal. gemacht u. ein Tropfen einer 2%igen β-Naphtochinonnatriummonosulfatlsg. hinzugefügt, so entsteht eine blaue oder grünblaue Farbe. Bei stärkerer Konzentration des Indols tritt ein aus gut ausgebildeten Nadeln bestehender Nd. von bläulicher Farbe auf, der in W. swl., l. in Alkali und ziemlich (mit roter Farbe) l. in Chlf. ist. Möglicherweise stellt die Verb. das Diindyldihydronaphtalinketonatriumsulfat dar. Bei einer Lsg. von Indol 1 : 256 000 W. bildet sich ein schwach blauer Nd., bei gröfserer Verdünnung ist die Färbung grün, und sie bleibt aus bei einer Verdünnung von 1 : 1 024 000 Tln. W. — Die Verb. kann von Chlf. ganz aufgenommen werden, das die Ggw. der Verb. bereits in äufserster Verdünnung durch schwache Rosafärbung verrät. Nach Dest. des Chlf. kann fast die ganze Menge der Indolverb. zurückgewonnen werden. Auch aus eiweifshaltigen Lsgg. nach Dest. der alkal. gemachten Lsg. konnte das Indol nach dieser Methode gut nachgewiesen werden. So konnte bei einem Vers. mit DUNHAMs Pepton 97,3% des vorher zugesetzten Indols zurückgewonnen werden. — Zum Nachweis des Indols in den Fäces werden diese mit KOH alkal. gemacht, womöglich im Dampfstrom destilliert, das NH_3, event. Indol und Skatol enthaltende Destillat wird angesäuert u. wieder destilliert. Das Indol und Skatol enthaltende Destillat wird dem vorher beschriebenen Verf. unterworfen und das blaue Kondensationsprod. des Indols u. Naphtochinons mit Chlf. ausgezogen. — Bei Best. sehr kleiner Indolmengen (weniger als 0,25 mg) ist es vorteilhaft, diese kolorimetrisch mit Lsgg. der Indolverb. in Chlf. von bestimmtem Gehalt zu vergleichen. (Journ. of Biolog. Chem. **1**. 257—61. Jan. 1906. [20/11. 1905.].) RONA.

B. Glassmann, *Über zwei neue Methoden zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers.* Die von dem Vf. angebenen Methoden sind für medizinisch-

chemische Zwecke bestimmt, für welche die Methoden von FEHLING, von LIEBIG und KNAPP und von SACHSE nicht geeignet sind, die polarimetrische Methode nur bedingte Anwendung finden kann. — Indirekte volumetrische Methode. Sie beruht auf der Beobachtung, dafs *Glucose* durch alkal. Quecksilbercyanidlsg., resp. Quecksilberjodid-Jodkalium-Lsg. quantitativ nach folgenden Gleichungen oxydiert wird:

$$CH_2(OH)\cdot(CH\cdot OH)_4\cdot COOH + 3Hg(CN)_2 + 6KOH = COOH\cdot(CH\cdot OH)_4\cdot COOH + 4H_2O + 6KCN + 3Hg,$$

$$CH_2(OH)\cdot(CH\cdot OH)_4\cdot COOH + 3HgJ_2\cdot 2KJ + 6KOH = COOH(CH\cdot OH)_4\cdot COOH + 4H_2O + 8KJ + 3Hg.$$

Man gibt die Traubenzuckerlsg. zu überschüssiger, sd. LIEBIG-KNAPPscher Lsg. (in 1 10 g $Hg(CN)_2$ und 100 ccm NaOH [D. 1,145] enthaltend) oder SACHSEscher Lsg. (in 100 ccm 1,8 g HgJ_2, 2,5 g KJ und 8 g KOH enthaltend), filtriert das ausgeschiedene Hg ab und löst es in kons. HNO_3. Zu der mit 50 ccm W. verdünnten $Hg(NO_3)_2$-Lsg. fügt man 1—2 ccm k. gesättigter Eisenalaunlsg. und die zur vollständigen Entfärbung hinreichende Menge 30%ig. HNO_3 und titriert mit $^1/_{100}$-n. Rhodanammonium (vergl. dazu RUPP, KRAUSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2015; C. **1902**. II. 156). Aus dem gefundenen Hg (1 ccm $^1/_{100}$-n. Rhodanammoniumlsg. = 0,001 0015 Hg) wird nach obigen Gleichungen der Glucosegehalt berechnet. — Gasvolumetrische Methode. Da alkal. $Hg(CN)_2$-Lsg. sich mit Hydrazinsalzen unter Stickstoffentw. quantitativ zers. und aus der gemessenen Stickstoffmenge der Hg-Gehalt der Lsg. bestimmt werden kann, läfst sich obige Methode in folgender Weise modifizieren. Man kocht eine Traubenzuckerlsg. 10 Minuten lang mit einer überschüssigen, gemessenen Menge alkal. $Hg(CN)_2$-Lsg. von bekanntem Gehalt, filtriert die Lsg. von Hg ab, bringt sie in dem von HEMPEL (Gasanalytische Methode, 3. Aufl., S. 62 ff.) beschriebenen App. nach dem von EBLER (S. 87) angegebenen Verf. mit überschüssigem Hydrazinsulfat zur Rk. und mifst den entwickelten Stickstoff. Die Differenz der angewandten Menge Hg und des gasvolumetrisch ermittelten Überschusses gibt die bei der Oxydation des Zuckers ausgeschiedene Menge Hg, aus der wie oben der Glucosegehalt der Lsg. bestimmt wird. Schliefslich zeigt der Verf. die Brauchbarkeit seiner Methoden für die Zuckerbest. im Harn. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 503—8. 10/2. [29/1.] Odessa.) SCHMIDT.

Droste, *Über die Beurteilung von Milch*. Vf. gibt eine Zusammenstellung dessen, was bei Beurteilung einer Milch in chemisch-analytischer, bakteriologischer und allgemein in hygienischer Beziehung nach dem heutigen Stande der Wissenschaft zu beachten ist. (Apoth.-Ztg. **21**. 91—93. 3/2. u. 103—5. 7/2. Posen.) WOY.

Engel, *Über die Baudouinsche Reaktion im Milchfett des Menschen*. (Z. f. angew. Ch. **19**. 283—86. 16/2. 1906. [9/12. 1905.*]. Dresden. — C. **1905**. I. 1437.) BLOCH.

Gerh. Krüger, *Über Fettsäurebestimmung in Textilseifen*. Zur Best. der Fettsäuren in Textilseifen hat Vf. die Wachskuchenmethode wie folgt umgeändert: Man wägt in einem tarierten Porzellantiegel von 150 ccm Inhalt etwa 10 g der geschnittenen Seife ein, l. in W., zers. auf dem Wasserbade durch 20 ccm H_2SO_4 1 : 10, erwärmt bis zur klaren Schmelze, rührt 5—10 g Wachs ein, gieſst nach dem Erkalten das W. ab und wiederholt das Auswaschen bis zum Verschwinden der sauren Rk. Dann trocknet man eine Stunde bei 70°, die zweite bei 100°, gibt in der zweiten Stunde etwas A. zu, um alles W. sicher fortzubringen, und wägt nach dem Erkalten. (Chem.-Ztg. **30**. 123. 10/2.) WOY.

Technische Chemie.

D. Penjakow, *Die Reinigung der für industrielle Zwecke bestimmten Wässer.* Bei der Reinigung des für gewisse Industrien bestimmten Betriebswassers ist es fast ebenso wichtig, einen Teil der die Härte bedingenden Salze auszuscheiden, wie keine anderen l. Alkalisalze dafür einzutauschen. Ein vorzügliches Wasserreinigungsmittel ist das Bariumaluminat, dessen Verhalten gegen Erdalkalisalze Vf. eingehend studiert hat. Es vollziehen sich bei dem Zusatz von Ba-Aluminat folgende Rkk.:

$$m\,Ca(HCO_3)_2 + n\,CO_2 + (m + n)\,Al_2BaO_4 = m\,CaCO_3 + (m + n)BaCO_3 + (m + n)Al_2O_3 + m\,H_2O.$$

Mit Gips setzt sich Al_2BaO_4 zu $BaSO_4$ und in W. l. Al_2CaO_4 um, so daſs ein Reinigungseffekt nicht erzielt wird. In Ggw. von Ca-Dicarbonat geht aber die Rk. vor sich:

$$CaSO_4 + Ca(HCO_3)_2 + Al_2BaO_4 = BaSO_4 + 2\,CaCO_3 + Al_2O_3 + H_2O.$$

In gleicher Weise liefert $CaCl_2$ allein nur $BaCl_2$ + l. Al_2CaO_4, bei Ggw. von Ca-Dicarbonat und Na_2SO_4 vollzieht sich aber eine völlige Reinigung:

$$CaCl_2 + Ca(HCO_3)_2 + Al_2BaO_4 + Na_2SO_4 = 2\,CaCO_3 + BaSO_4 + Al_2O_3 + 2\,NaCl + H_2O.$$

Für diesen Fall ist ein Zusatz von Na-Aluminat einfacher:

$$CaCl_2 + Ca(HCO_3)_2 + Al_2Na_2O_4 = 2\,CaCO_3 + Al_2O_3 + 2\,NaCl + H_2O.$$

Die Fällung von Mg-Dicarbonat ist insofern verwickelter, als sich Doppelverbb. von $Mg(OH)_2$ und $MgCO_3$ bilden, die verschieden l. sind. Vollkommen wird die Fällung nach der Gleichung:

$$2\,Mg(HCO_3)_2 + 3\,Al_2BaO_4 = Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3 + 3\,BaCO_3 + 3\,Al_2O_3 + H_2O.$$

Selbst in der Kälte scheidet sich nach einigem Stehen die gesamte Magnesia aus, und die Härte des W. sinkt auf 0°. Bei Zusatz von Na-Aluminat ist das günstigste Verhältnis $5\,Mg(HCO_3)_2 + 6\,Al_2Na_2O_4$, es bilden sich $4\,MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 6\,Al_2O_3 + 6\,Na_2CO_3$. Hat man zwischen Mg-Dicarbonat und Ba-Aluminat ein anderes als das oben bezeichnete Verhältnis gewählt, so bleibt Mg in Lsg., und es bildet sich $BaCO_3$. Fügt man nun Na_2SO_4 hinzu, so scheidet sich Mg aus. Zunächst vollzieht sich die Umsetzung: $BaCO_3 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + Na_2CO_3$, die Soda scheint aber katalytisch die Doppelverbb. von $Mg(OH)_2$ u. $MgCO_3$ umzulagern, z. B.:

$$2[Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3] + Mg(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 = Mg(OH)_2(MgCO_3)_4 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O.$$

Während Al_2CaO_4 in W. l. war, ist Al_2MgO_4 in W. unl., so daſs durch die Rk.: $MgSO_4 + Al_2BaO_4 = Al_2MgO_4 + BaSO_4$ ein W. gänzlich enthärtet wird; ebenso $MgCl_2 + Al_2Na_2O_4 = Al_2MgO_4 + 2\,NaCl$. Bei Verwendung von Al_2BaO_4 muſs ein entsprechender Zusatz von Na_2SO_4 erfolgen, um das gebildete $BaCl_2$ zu entfernen. Weiterhin setzt sich aber Al_2MgO_4 mit Mg-Dicarbonat und CO_2 nicht um, ein Beweis seiner völligen Unl. in W.

Die Anwendung des Ba-Aluminats zur Enthärtung eines W. zeigt Vf. an einigen Fällen seiner Praxis, z. B. hatte ein Seewasser 158° gesamte, 86° bleibende Härte. In 100 ccm W. entsprach die gebundene CO_2 = 1,1 ccm n., halbgebundene u. freie CO_2 = 2,0 ccm n., Gesamt-CO_2 also = 3,1 ccm n. Die nicht an CO_2 gebundenen Ca- u. Mg-Salze entsprachen 1,3 ccm n., u. zwar die Sulfate = 0,66, die Chloride

0,64 ccm. Der CO_2-Überschuſs war hiernach 3,1 —1,3 = 1,8 ccm. Zur Reinigung von 100 ccm werden verwendet: 1,8 ccm n. $Ca(OH)_2$, 1,3 ccm n. Al_2BaO_4 u. 64 ccm n. Na_2SO_4, oder 1,8 ccm n. $Ca(OH)_2$, 0,66 ccm n. Al_2BaO_4 u. 0,64 ccm n. $Al_2Na_2O_4$. Das filtrierte W. war völlig frei von Ca, Mg, SO_3 und Al und enthielt nur NaCl. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 122—36. Mai u. 159—71. Juni 1905.) Woy.

E. Prinz, *Kupferröhren für Hauswasserleitungen.* Relativ weiches *Wasser* löst Blei und auch *Kupfer;* die lösende Wrkg. wird durch freie CO_2 erhöht; das W. hat dann einen metallischen Beigeschmack, an den Metallflächen zeigt sich grünspanartiger Ansatz; ein solches W. vom deutschen Härtegrad 2,8 enthält 11,8 mg CuO. Diese Tatsache verdient Beachtung, da Kupfer bei Wasserwerkbauten (Filterkörben, Kupfertresse) vielfach verwendet wird. (J. f. Gasbel. **49**. 39. 13/1. Berlin.) Bloch.

W. C. Heraeus, *Schmelzpunktsbestimmungen feuerfester keramischer Produkte.* Den Z. f. angew. Ch. **18**. 49; vgl. C. **1905**. I. 473 angegebenen Schmelzpunktsbestst. lag der von der Physik.-techn. Reichsanstalt bestimmte Wert von 1780° für den F. des Platins zu Grunde. Nachdem dieser Wert durch Holborn u. Henning (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1905**. 316; C. **1905**. I. 1211) auf 1710° berichtigt wurde, ändern sich die früher angegebenen FF. dem Werte nach, nicht aber dem relativen Unterschied nach und nicht die Reihenfolge der Tone.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte keramischer Erzeugnisse:

Benennung der Masse:	Schmelztemp. in Graden:	Benennung der Masse:	Schmelztemp. in Graden:
Saarkohlenschiefer Nr. 1 der Liste d. Kohlenschiefertone	1710	Nr. 2 weifser, heller Ton von Eisenberg (Pfalz) . . .	1653
Rakonitzer Schiefer Nr. 5 der Liste d. Kohlenschiefertone	1695	Nr. 3 Chamotte, gebrannter Schieferton	1680
Saarauer Blauton	1672	Nr. 4 desgl. Rakonitzer Tonschiefer	1690
Saarauer Kaolin	1690	Nr. 5 desgl. Saarkohlenschief.	1705
Zettlitzer Kaolin	1680	Nr. 6 Glashafenton, gebrannt, Pfälzer	1670
Ton von Kährlich	1624	Nr. 7 geschlämmt. Steingutton	1630
Mährischer Tonschiefer Blosdorf Wenzelstollen . . .	1700	Nr. 8 blauer Tiegelton, Pfälzer	1653
Plastischer Ton Iaff. v. Briesen i/M.	1677	Segerkegel:	
Dito schwarz	1664	Nr. 36	1705
Schieferton Blosdorf, Josephistollen	1695	Nr. 35	1685
Schieferton Blosdorfer Wald	1695	Nr. 34	1670
Tone von Grünstadt:		Nr. 33	1650
		Nr. 32	1635
		Nr. 31	1618
Nr. 1 Kaolinton v. Grünstadt	1667	Nr. 30	1605

(Z. f. angew. Ch. **19**. 65—66. 12/1. 1906. [14/12. 1905.] Hanau a/M.) Bloch.

H. H. Niedenführ, *Zur Frage der zweckmäfsigsten Plazierung des Ventilators beim Schwefelsäurekammerverfahren.* (Vgl. H. Rabe, Z. f. angew. Ch. **18**. 1735; C. **1905**. II. 1839; Neumann, S. 100, u. Schliebs, S. 408.) Der günstigste Platz des Zugerregers mit seinem Einbau ist zwischen Röstöfen u. Reaktionsraum. Vf. zeigt die Vorteile seiner Plazierung zwischen zwei besonderen Glovertürmen, die die Funktionen der Konzentration und Denitrierung getrennt ausüben. Der gleiche Effekt für den Gasdruck in den Kammern würde wohl bei entsprechend hoher

Stellung des Glovers zu den Öfen und der Verwendung hoher und hochplazierter Kammern zu erzielen sein, aber unökonomischer; ein entsprechender Gasüberdruck in den Kammern ist zur Vermeidung von Stagnierungen des Gases nötig. Vf. bespricht den Einfluß des Temperaturoptimums u. das Verhältnis des Quantums der in Zirkulation gehaltenen Stickstoffsäuren zur Produktion von H_2SO_4, hauptsächlich mit Bezug auf das DRP. 140825; C. **1903**. I. 1008. (Z. f. angew. Ch. **19**. 61—65. 12/1. 1906. [28/11. 1905.].) BLOCH.

Chr. Dralle, *Glasindustrie.* Bericht über Fortschritte im 1. Vierteljahr 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 11—14. 5/1. Aachen.) WOY.

Edward L. Hancock, *Vorläufiger Bericht über die Wirkung kombinierter Streckungen auf die elastischen Eigenschaften des Stahls.* Proben von gewöhnlichem *Stahl* und von *Nickelstahl* wurden durch Belastung mit einem variablen Gewicht gestreckt, während sie gleichzeitig in Torsion gehalten wurden. Bei konstanter Torsion wächst die Elongation linear mit der Belastung. Bei variabler Torsion sinkt, wie erwartet wurde, die elastische Grenze mit wachsender Torsion. (Philos. Mag. [6] **11**. 276—82. Febr. 1906. [Juni 1905.].) SACKUR.

Fritz Krull, *Die Goldgewinnung in den letzten zwanzig Jahren.* Betrachtungen über die Goldproduktion in Vergangenheit, Ggw. und Zukunft. (Z. f. angew. Ch. **19**. 28—30. 5/1. Paris.) BLOCH.

G. Heinzelmann, *Spiritus- und Preßhefenfabrikation.* Bericht über Fortschritte und Neuerungen im 1. Halbjahr 1905. (Chem. Ztschr. **5**. 9—11. 5/1., 33—36. 20/1. u. 55—57. 5/2. Berlin.) WOY.

Richard Lüders, *Die künstlichen Nährpräparate und Anregungsmittel.* Übersicht über die wichtigsten Eiweißpräparate aus Fleisch, Milch, Eiern u. Pflanzen, Kohlehydrate, Fettpräparate, Präparate, welche eine vollständige Nahrung repräsentieren, Anregungsmittel aus Fleisch- und aus Pflanzenextrakten, Milchpräparate für Säuglingsernährung, Nährsalze und Phosphoreiweißverbb. (Die Chem. Ind. **29**. 30—37. 15/1. 58—65. 1/2.) BLOCH.

L. E. Andés, *Chlorbenzole als Lösungsmittel für Harze.* In Ergänzung der früheren Mitteilung (S. 614) sei noch erwähnt, daß von je 100 g *Dichlorbenzol* 14, *Terpentinöl* 32 und *Monochlorbenzol* 80 g innerhalb 50 Stunden abdunsten. Das Trocknen der Lacke wird von den übrigens schwer entzündbaren Chlorbenzolen begünstigt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **13**. 32—33. Febr.) ROTH-Breslau.

Maryan Wieleżyński, *Über das Boryslawer Rohöl.* (Vgl. Chem.-Ztg. **29**. 77; C. **1905**. I. 698.) Vf. untersuchte Rohölproben aus verschiedenen Schächten nach denselben Methoden. Die D. wurde mittels Pyknometer bestimmt, wobei für Temperaturdifferenzen eine Korrektur von je 0,00092 für je 1° in den Temperaturintervallen von 18—25° bei dem Boryslawer Rohöl anzubringen ist. Die fraktionierte Dest. des Rohöls geschah nach WISCHIN (vgl. AISINMAN, „Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie“, S. 333), die Paraffinbest. nach ZALOZIECKI — bei dieser Methode wird auch Weichparaffin mitgefällt — oder nach HOLDE. Bei letzterer Methode benutzte Vf. einen dem von J. FLEISCHER (Chem.-Ztg. **29**. 489; C. **1905**. I. 1734) beschriebenen ähnlichen App.; das danach bestimmte Paraffin schmilzt durchweg bei 49—51°. Aus seinen Unterss., deren Resultate in zahlreichen Tabellen zusammengestellt sind, folgert Vf.: 1. Das Rohöl von Boryslaw zeigt keine

großen Unterschiede in seiner Zus., da es in seiner Hauptsache wenig benzinhaltig und sehr paraffinreich ist, kann aber in seiner ganzen M. nicht als homogen angesehen werden. — 2. Die Zus. des Öles aus einem u. demselben Schachte kann mit der Zeit sich verändern. — 3. Die tieferen Horizonte liefern ein paraffinreicheres Erdöl als die höheren (GARTENBERG u. SCHREYER, Erdwachsgrube), trotzdem es hier mit dem Erdwachs zusammen auftritt. Danach kann das Rohöl in Boryslaw kaum aus einem großen Becken stammen, sondern eher ist das V. in Spalten anzunehmen. (Chem.-Ztg. **30**. 106—9. 7/2. Drohobycz.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12o. Nr. 167169 vom 23/8. 1903. [24/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 164292 vom 8/1. 1903; vgl. C. **1905**. II. 1474.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-α-sulfosäure.* Ebenso wie bei den gemäß dem Hauptpatent verwendeten α-Nitroanthrachinonen lassen sich auch in den α-Nitroanthrachinonsulfosäuren und im α-Nitroalizarin durch Behandlung mit Sulfiten die α-Nitrogruppen in Sulfogruppen überführen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Überführung von *α-Nitroalizarin* in *Alizarin-α-sulfosäure* (identisch mit sog. Alizarinpurpursulfosäure), ferner von *1-Nitro-6-anthrachinonsulfosäure* (sog. α-Nitroanthrachinonsulfosäure) in *1,6-Anthrachinondisulfosäure*, die bei geeignetem Verschmelzen mit Natron in *Flavopurpurin* übergeht. *1,5-Nitroanthrachinonsulfosäure*, welche durch Nitrieren der Anthrachinon-α-sulfosäure u. Trennung des so erhaltenen Prod. von der gleichzeitig entstandenen 1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure erhalten werden kann, liefert beim Kochen mit wss. Natriumsulfit *1,5-Anthrachinondisulfosäure.* Ferner enthält man aus der *1,8-Nitroanthrachinonsulfosäure* die *1,8-Anthrachinondisulfosäure*, aus der *1,7-Nitroanthrachinonsulfosäure* (sog. β-Nitroanthrachinonsulfosäure) die *1,7-Anthrachinondisulfosäure*, welche durch Ersatz der Sulfogruppen gegen die Hydroxylgruppe in *1,7-Dioxyanthrachinon* übergeführt werden kann.

Kl. 12o. Nr. 167170 vom 29/5. 1904. [27/1. 1906].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von neutralen Präparaten aus Copaivabalsam.* Das Verf. zur Darst. von neutralen Präparaten aus *Copaivabalsam* besteht darin, daß man den Balsam als solchen oder die daraus isolierten, von Illurinsäure verschiedenen verseifbaren Harzbestandteile mit Acylierungs- oder Alkylierungsmitteln behandelt. Es wurde eine Reihe der verschiedensten Acylierungsmittel, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Chlorkohlensäureester, Benzoesäurechlorid u. -anhydrid, Cinnamylchlorid, Kampfersäureanhydrid u. andere, auf Balsam oder die isolierten Harzsäuren einwirken gelassen, immer mit dem gleichen Ergebnis, das dadurch neutrale Prodd. erhalten wurden, die bei innerlicher Darreichung gut vertragen wurden und die besondere Heilwirkung des Balsams zeigten.

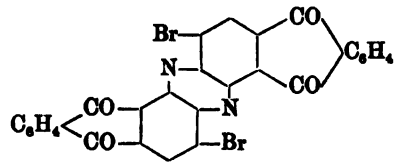
Kl. 12o. Nr. 167297 vom 20/8. 1903. [27/1. 1906].

K. Oehler, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von 1,2,4-Dichlornitrobenzol.* Es wurde gefunden, daß bei Einw. von Chlor auf *p-Chlornitrobenzol* bei

nitrobensol, F. 43°, entsteht.

Kl. 12p. Nr. 167255 vom 5/5. 1904. [16/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines zur Überführung in Hydroazine geeigneten Anthracenderivats.* Bei dem Verf. des Patents 158474 (vgl. C. **1905**. I. 911) zur Darst. eines Hydroazins der Anthrachinonreihe aus *1,4-Dibrom-2-aminoanthrachinon* kann ein Zwischenprod. gewonnen werden, dem wahrscheinlich nebenstehende Formel zukommt, da es bei der Reduktion in *Dibromindanthren* übergeht. Zur Darst. des Zwischenprod. wendet man bei der Einw. von Kupfersalzen auf 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon weniger energische Reaktionsbedingungen als bei dem Verf. des Patents 158474 an. So wird z. B. bei einer Temperatur von 150° fast ausschliefslich das Zwischenprod. erhalten, während bei 180° neben dem Zwischenprod. beträchtliche Mengen des Hydroazins entstehen. Die Verb. bildet grünlichgelbe, in organ. Lösungsmitteln swl. Kristalle, welche sich braun in konz. Schwefelsäure, und ebenso in 40%ig. Oleum lösen. Beim Kochen mit Anilin, Chinolin und dergleichen geht es sehr leicht in den Farbstoff des Patents 158474 über.



Kl. 12p. Nr. 167317 vom 4/11. 1903. [17/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung luftbeständiger, fester Verbindungen der wirksamen Base des Nebennierenextrakts.* Man gewinnt in W. ll., beständige Verbb. der sog. *Nebennierenbase* (Zersetzungspunkt 207°), wenn man die wss. Lsg. aus (1 Mol.) Nebennierenbase und (1½ Mol.) *Borsäure* oder Arylborsäure bei 50—60° im Vakuum zur Trockne eindampft oder mit A. fällt. Das durch Eindampfen gewonnene borsaure Salz hat die Zus. $C_{18}H_{27}N_3O_{11}B_3$; es läfst sich bei 110° ohne Zers. sterilisieren, bei 260° tritt noch keine Zers. ein; die Lsg. scheidet auf Zusatz von Alkalien keine Base ab, mit wenig Eisenchlorid färbt sie sich violett, bei Zugabe von mehr Eisenchlorid tritt die charakteristische Grünfärbung auf. Die Patentschrift enthält auch Beispiele für den Ersatz der Borsäure durch *Phenylborsäure* und durch *m-Tolylborsäure*.

Kl. 12p. Nr. 167332 vom 12/4. 1904. [17/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der CC-Diäthylbarbitursäure.* Während unter 100° bei Einw. von *Phosgen* auf *Diäthylmalonsäureamid* grofse Mengen von Diäthylmalonsäurenitril entstehen, gewinnt man *Diäthylbarbitursäure*, F. 191°, wenn man die Rk. bei 150° ausführt. Das Nitril geht beim Abdunsten mit dem Phosgen in das Destillat über. Von dem nicht in Nitril übergehenden Teilen des Amids werden 30—40% in das Harnstoffderivat übergeführt.

Kl. 30h. Nr. 167229 vom 5/6. 1903. [19/1. 1906].

Lucien Eilertsen, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Präparats.* Das Verf. bezweckt die Herst. eines aus einem indifferenten, schützend wirkenden Stoffe, z. B. *Nitrocellulose*, bezw. *Zelluloid*, einem *Superoxyd*, einer S. und *Gummi arabicum* bestehenden Präparats für die *Mundpflege*, in dem durch allmähliche Auflösung des Gummi arabicums durch den Mundspeichel eine langsam verlaufende und demnach lange andauernde Zers. des Superoxyds durch die S. stattfindet, infolgedessen durch den dabei in Freiheit gesetzten Sauerstoff eine anhaltende stark

desinfizierende Wrkg. hervorgebracht wird. Das Verf. zur Herst. besteht au
daſs man der wie bisher in Aceton gel., mit den Superoxyden (*Calcium-*, *Magn*
*Natrium*superoxyd) und SS. (*Weinsäure*, *Citronensäure*) gemischten Nitrocel
fein verteiltes Gummi arabicum, wie es durch Fällung einer wss. Lg. e
erhalten wird, zusetzt und das Ganze durch Verdunsten des Lösungsmittels in
starre M. verwandelt.

Kl. 39b. Nr. 166639 vom 16/3. 1904. [3/1. 1906].

Bernard Roux, Paris, *Verfahren zur Wiedergewinnung von vulkan*
Kautschuk und Ebonit. Das Verf. bezweckt die Umwandlung von vulkanis
nicht mehr gebrauchsfähigem Kautschuk und Ebonit in Gegenstände beliebig
aus Kautschuk oder Ebonit, ohne daſs die Eigenschaften dieser Körper ver
werden. Zu dem Ende wird der unbrauchbar gewordene Kautschuk oder E
in kleine Stückchen oder in Körnerform übergeführt, erforderlichenfalls mit Sch
versetzt und bei 150—200° einem Druck von 100—500 Atmosphären ausg
Aus der so erhaltenen M. können nun unter Anwendung von Hitze und
Gegenstände beliebiger Art geformt werden. Mit weniger gutem Erfolg k
die Gegenstände auch gleich bei der Erzeugung der regenerierten Kautschu
gebildet werden.

Kl. 40a. Nr. 166959 vom 21/7. 1904. [12/1. 1906].

Otto Meurer, Köln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von eisenfreien Ly*
sulfaten aus Metallsulfiden. Versuche haben ergeben, daſs das Verf. der Pa
schrift 135182 (vgl. C. **1902**. II. 1024) auch auf solche *Metallsulfidgemische* anw
bar ist, welche das Eisen nicht, wie dort in Form des Eisen**bi**sulfids, s
bereits als **Mo**nosulfid enthalten. Danach werden sulfidische Kupfer-, Ni
Zink- etc. Verbb., die entweder eine genügende Menge *Eisenmonosulfid* en
oder denen man erst die erforderliche Menge Eisenmonosulfid zusetzt, mit
polysulfiden oder *Alkalimonosulfiden* oder endlich mit einem Gemisch von
sulfaten und Kohle bei Luftabschluſs erhitzt; das erhaltene Gemenge läſst m
dort an der Luft zerfallen und breitet am besten unter Erwärmung an
aus. Nach beendeter Oxydation wird die M. ausgelaugt, wobei die entsta
Sulfate des Kupfers, *Nickels* u. *Zinks* etc. in Lsg. gelangen, während das Ei
Eisenoxyd zurückbleibt.

Kl. 42l. Nr. 166494 vom 25/11. 1904. [4/1. 1906].

Carl Roth, Frankfurt a. M., *Apparat zur Prüfung von Benzin und anderen K*
wasserstoffgemischen nach den Siedegrenzen. Der *Benzinprüfer* besteht im wesen
aus einem ganz oder im unteren Teile graduierten Rohr, zweckmäſsig au
oder aus einem mit besonderen inneren Skalenkörper versehenen Rohr, die
Aufnahme des zu prüfenden Bzn. etc. dient, mit einem Thermometer versehe
u. in seinem oberen Teile mit der Luft in zweckmäſsiger Weise in Verb. steht, z
Benzindämpfe entweichen zu lassen. Das mit Bzn. beschickte Rohr taucht
seinem unteren Ende in einen kleinen, am besten aus Metall gefertigten Beh
in dem es nach Belieben aus- und eingeführt werden kann. Letzterer enthä
zur Verdampfung des Bnz. erforderliche Wärmequelle, als welche zweckmäſsig
Reaktionswärme zwischen gebranntem Kalk oder dgl. und W. benutzt wird
Wärmeverluste durch Strahlung zu vermeiden, ist der Behälter mit Filz umk
Zur Prüfung des Bzn. füllt man das Rohr bis zu einer bestimmten Marke m
(z. B. 5 ccm), steckt es in den Heizbehälter und beginnt mit der Erhitzung, n
man W. auf den gebrannten Kalk auftropfen läſst. Das Bzn. verdampft u
Dämpfe entweichen aus einem Ansatzrohr des oberen Teiles des graduierten R

ei das Thermometer in jedem beliebigen Zeitpunkt die Temperatur angibt, bei die Verdampfung erfolgt; aufserdem läfst sich jederzeit durch Ablesen fest-en, welche Mengen Bzn. zwischen den einzelnen Temperaturgrenzen übergehen, w. wie grofs der Rückstand ist. Auf diese Weise kann leicht Bzn. und andere -stoffe nach ihren Siedegrenzen beurteilt werden, was für Automobilzwecke erer ist als die Best. der D.

Kl. 42l. Nr. 167230 vom 12/5. 1905. [19/1. 1906].

Hermann Trapp, Wittenberg, Bez. Halle, *Jodprüfer für Bier*. Um Bier auf aigen Gehalt von unverzuckerter Stärke zu prüfen, verwendet man die *Jod-e*, d. h. man setzt dem auf ein Glas- oder Porzellanstück gegossenen Biere ge Tropfen Jodlsg. zu, wodurch die Ggw. von noch so geringen Mengen *un-uckerter Stärke* sich mit Sicherheit erkennen läfst. Der nun handliche App. eht aus einem die Jodlsg. enthaltenden geneigt liegenden *Tropffläschchen*, das dem eine zur Aufnahme des zu prüfenden Bieres bestimmten Reagensschale altenden Sockel der Flasche aus einem Stück Porzellan oder dgl. hergestellt Dabei befindet sich die Schale unter der Tropföffnung (Tropfhahn) des Tropf-hchens.

Kl. 45g. Nr. 166437 vom 14/8. 1903. [5/1. 1906].

Alexanderwerk A. von der Nahmer, A.-G., Remscheid, *Verfahren und Ein-tung zum Entwickeln und Reifen von Käse*. Um den frischen Käse in richtiger se zur Reife zu bringen, wird er in einzelne voneinander unabhängige Zellen racht, in welchen die erforderlichen Änderungen der Luftfeuchtigkeit und Temperatur, und zwar in jeder Zelle unabhängig von der anderen, bewirkt den.

Kl. 49i. Nr. 166823 vom 27/7. 1904. [6/1. 1906].

Deutsche Wachwitzmetall-Akt.-Ges., Nürnberg, *Verfahren zur Verbindung ier verschiedener Metalle durch eine Aluminiumzwischenlage*. Die Verb. geschieht der Weise, dafs zwischen die zu verbindenden Metalle ein auf beiden Seiten mit nen Aluminiumschichten überzogenes Kupferblech gelegt wird, das nach An-wendung von Hitze und Druck (Walzen u. dgl.) die beiden Metalle verbindet. diese Weise werden z. B. messingplattierte Stahlplatten hergestellt.

Kl. 53e. Nr. 167164 vom 26/2. 1904. [19/1. 1906].

Otto Zimmermann, Ludwigshafen a/Rh., und **C. H. Buchenau**, Düsseldorf-sholz, *Verfahren zum Bleichen und Sterilisieren von Getreide und dessen Schäl-dukten*. Das Bleichen und Sterilisieren von Getreide und Schälprodd. geschieht ch Behandlung mit einer verd. wss. Lsg. von *Hydrosulfiten*; eine Schädigung des bers oder eine Beeinträchtigung der Backfähigkeit soll hindurch nicht bewirkt den.

Kl. 53e. Nr. 166847 vom 20/9. 1904. [6/1. 1906].

Samuel Ridgway Kennedy, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung eines chzuckerarmen Milchpräparates*. Zur Herst. dieses Milchpräparates unter gleich-iger Gewinnung von Milchzucker dampft man pasteurisierte Milch bis auf 11 27° Bé., am besten im Vakuum, ein, kühlt sie ab u. läfst sie längere Zeit bei etwa stehen. Den hierbei auskristallisierten, einen Teil der *Milcheasse* enthaltenden *lchzucker* trennt man von der Fl. durch Filtration u. befreit ihn durch Waschen k., alkal. gemachtem W. von Eiweifsstoffen, worauf das Filtrat bis auf einen iebigen Grad weiter konzentriert wird.

Kl. 53e. Nr. 166848 vom 20/9. 1904. [6/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 166847 vom 20/9. 1904; vgl. vorstehend.)

Samuel Ridgway Kennedy, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung milchzuckerarmen Milchpräparates.* Um dem nach dem Verf. des Hauptpatentes gewonnenen Prod. den Geruch und die flüchtigen Öle der frischen Milch zu erhalten, wird nun der zu verarbeitenden Vollmilch zunächst die Sahne entzogen, worauf aus der restierenden Magermilch das milchzuckerarme Präparat gemäß dem Verf. des Hauptpatentes bereitet wird. Nunmehr wird dieses Prod. mit der Sahne dadurch innigst verbunden, daß beide unter hohem Vakuum, ohne Kochen, in fein zerstäubtem Zustande gegeneinander geführt werden.

Kl. 53e. Nr. 166935 vom 22/3. 1905. [12/1. 1906].

George Kunick, London, *Verfahren zur Herstellung möglichst weißer homogenisierter Fettemulsionen.* Das auf verschiedene Weise bewirkte Homogenisieren der Milch durch Zerbrechen der Fettkügelchen schafft kein einheitliches Prod.; es finden sich neben den erwünschten sehr kleinen Fettkügelchen immer noch größere, ein Zeichen, daß die Homogenisierung nicht gleichmäßig durchgeführt ist. Um nun ein einheitlich homogenisiertes Prod. zu erhalten, wird „homogenisierte“ Milch centrifugiert, wobei sich ergibt, daß die Fettkügelchen, welche tatsächlich zu sehr kleinen Bruchteilchen zertrümmert sind, durch Centrifugalkraft von der Magermilch nicht mehr getrennt werden können. Eine solche nahezu völlig homogenisierte Milch scheidet weder beim Stehen noch beim Kochen wieder Sahne ab. Die abgeschiedenen Rahmteile können nach Verf. von neuem, allein oder in Mischung mit früher „homogenisierter“ Milch unterworfen werden. Auch kann man die Milch zunächst in *Magermilch* und Rahm zerlegen, den Rahm nach dem neuen Verf. völlig homogenisieren und dann wieder mit der Magermilch innig verbinden.

Kl. 57b. Nr. 167232 vom 24/9. 1904. [8/1. 1906].

Robert Krayn, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Dreifarbenrastern für die Farbenphotographie.* Zur Herst. der genannten Raster werden dünne, lichtempfindliche, in den drei Grundfarben gefärbte, schnelltrocknende Schichten aus einem Medium oder anderem geeigneten Stoff in stets gleichbleibender Aufeinanderfolge der Farben so oft übereinander gegossen, bis die Summe der Einzelschichten einen Block von gewünschter Stärke ergibt. Aus diesem Block werden quer zur Schichtung dünne Platten geschnitten, welche beiderseitig poliert werden. Die so hergestellten dünnen Kollodiumplatten bilden einen äußerst feinen und gleichmäßigen Dreifarbenraster. Wird dieser mit einer panchromatisch leicht empfindlichen Schicht überzogen u. die Belichtung der Schicht durch den Raster hindurch vorgenommen, so erhält man nach dem Entw. ein Negativ, welches in der Durchsicht nach seiner Vereinigung mit dem Raster in den Komplementärfarben des aufgenommenen Objektes erscheint. Von diesem läßt sich durch Reproduktion mittels einer solchen artigen Platte ein Diapositiv in den natürlichen Farben des aufgenommenen Objektes erhalten.

Kl. 80b. Nr. 167166 vom 12/2. 1904. [12/1. 1906].

Robert Müller, München, *Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse aus Asbest und Pech.* Eine die mannigfaltigsten Vorteile bietende *Isoliermasse aus Asbest* wird erhalten, wenn *Asbest*, mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen, mit einer Lsg. von *Pech* in leicht flüchtigen organischen Fll. gemengt und hiernach in bekannter Weise in Formen gepreßt und getrocknet wird.

Schluß der Redaktion: den 19. Februar 1906.

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 10/11. 1901.

12p. K. 28600. **Wismutoxyd in kolloidaler Form enthaltenden Substanzen**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 164663. Kalle & Co., Akt-Ges., Biebrich a. Rh. 24/7. 1902.

12p. T. 10274 u. T. 10285. **CC-Dialkylbarbitursäure**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Anm. T. 9793. Dr. Wilhelm Traube, Berlin. 14/11. 1904 u. 20/3. 1905.

22b. F. 19481. **Oxyanthrachinonsulfosäure**, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Patent 155045. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 7/11. 1904.

22b. F. 19528. **Flavanthrenartige Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 21/41. 1904.

18a. E. 10974. **Nickelniederschläge**, Verfahren zur Herstellung von — unter Benutzung von Aluminium oder Magnesiumkontakten. Zus. z. Pat. 127464. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin. 19/6. 1905.

55f. K. 28480. **Papier**, Verfahren zum Färben von — mit wässerigen Lösungen der Teerfarbstoffe. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh. 2/12. 1904.

12k. W. 20032. **Ammoniak**, Verfahren zur Gewinnung von — aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und Wasserdampf über erhitzten Torf; Zusatz z. Anm. W. 21257. Dr. Herman Charles Woltereck, London. 29/4. 1905.

12p. H. 35438. **Theobrominnatrium-Natriumformiat**, Verfahren zur Darstellung von —. F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel. 30/5. 1905.

12o. B. 37943. **Anthrachinon**, Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Reduktionsprodukte des —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 22/8. 1904.

12q. C. 13788. **Wismuttannat**, Verfahren zur Herstellung eines —, das in seiner Zusammensetzung dem Wismutditannat nahe kommt. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden. 18/7. 1905.

12r. M. 25940. **Holzessig**, Verfahren zur Destillation von teerhaltigem — und Verdampfung von teerhaltigen Azetatlösungen. F. H. Meyer, Hannover-Hainholz. 10/8. 1904.

22a. O. 5021. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines nachchromierbaren —; Zus. zur Anm. O. 5017. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 21/11. 1905.

22f. A. 10747. **Farblacke**, Verfahren zur Herstellung orangefarbener —. Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin. 20/2. 1904.

Anzeigen

für das „Chemische Centralblatt“ sowie für die „Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft“ sind an die Annoncen-Expedition von

Pozsonyi & Berger in Berlin S.W. 12, Koch-Strasse 8

(Fernsprecher Amt VI 2819)

und in **Wien IX, Hoerlgasse 5** (Fernsprecher 15849) zu richten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11,

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

eilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—
erichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—
lassen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—
ammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 86.—
melin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Expl. Selten. ℳ 60.—
raham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—
adenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 105.—
dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 118.—
ayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—
uspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881. (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 40.—
Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—8. 1887—1905. Hfzbde. (335 ℳ.) ℳ 240.—
oscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.—
Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin**, NW., Karlstr. 11.

Platin-Ankauf.

Platinabfälle, Crapons u. s. w.
Gr. M. 2,50, sofortige Kasse.
H. Mittrup,
Düsseldorf, Kaiser Wilhelmstr. 27.

Neu!

Insektenvertilgungsmittel, flüssig, kein Pulver, von mehreren Autoritäten an den verschiedensten Ungeziefer und Insekten geprüft und begutachtet. Dieses Mittel betäubt nicht nur, sondern tötet unfehlbar, auch kann es an Stoffen & Tapeten jeder Art angewandt werden, ohne Flecke zu hinterlassen.

Ist für Übernahme des Lagers abzugeben, erforderlich ca. 1000 Mark.

C. Bennecke, Braunschweig,
Bültenweg 86 I.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenzlehre Schlußsteinlegung

von

Ludwig Zoschko,
Verf. von „Neue chemische Theorie".

I.

35 Seiten in 8. Preis 1 Mark.

Wer liefert regelmässig [illegible] **Mengen trockenes** u. reine **siertes Blut?**
Off. unter **V. 1105** D. [illegible]
stein & Vogler, A.-G. B

Verlag von R. Friedländer & Sohn

Buchhandlung für Naturwissenschaften
Librairie pour les Sciences Naturelles
Booksellers and Publishers for Natural and Exact Sciences.

Gasolin-Gas-Apparate.

Dr. Rob. Muenc
Luisenstr. 58. ***BERLIN NW.*** *Lu*
Fabrik und Apparatebauanstalt auf
biete der Chemie.
Gut assortiertes
Lager für Laboratoriumsbe
Bodenkundliche Apparate. Gasana
Apparate. Öfen. Trockenkästen.
meter. Autoklaven. Luftpumpen.
Dampfdestillier-Apparate. Mikro
Pressen. Mühlen. Vakuumap
Zentrifugen.
Neu! Glashähne für alkalische Flüssigkeiten.
Viele andere Neuhe

Hierbei eine Beilage der Chem. Fabrik Dr. G. P. Dros in Freiberg i. S. (Preisliste über Mineralien und Präparate der seltenen Erd

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr.

Nr. 11. 885—984.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 14. März.

Ständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

lige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER harlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidel- — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD eipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. —). LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Char- ıburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — 3. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlotten- — Dr P. RONA in Berlin. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. eh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. HMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in liebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

:hentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

oway (G. T.), Anwendung von Linsen Ablesen des Ausschlages v. Wagen 885.
iers (A.), Waschflaschen 885.
oln (A. T.), Bürettenhalter 885.
l (A.), Dest. im hohen Vakuum 885.
:er (F. W.) u. Abegg (F.), Chlorwasser- ffentwicklungsapp. 885.
:nburg (E.) u. Lehmann (E.), Glas- nometer 886.
ı (C. V.), Gaskalorimeter 887.
ıop (M. U.), Elektr. Ofen mit Kryptol- sung 887.

Allgemeine und physikalische Chemie.

:s (A.), Verborg. Gleichgewichte in den :-Durchschnitten eines binären Systems, durch das Auftreten fester Stoffe ver- ıacht werden 887. — P-x- u. P-T-Linien, nn 2 Stoffe eine Verb. eingehen, welche in r Flüssigkeits- u. Gasphase dissociiert 887.
:kman (Ph.), Lösung: Fraktionierte Ex- ktion 888.
awidzki (J.) u. Centnerszwer (M.), trograde Mischung u. Entmischung 888.
of Berkeley u. Hartley (E. G. J.), Best. des osmot. Druckes von Lagg. durch die Messung ihres Dampfdruckes 888.
Barlow (P. S.), Osmot. Druck verd. wss. Lagg. 889.
Wilson (J. H.), Konzentrationszellen in Methyl- und Äthylalkohol 889.
Rudge (W. A. D.), Zurückhaltung einer elektr. Ladung durch Gase 890.
Bose (E.), Blitzröhren 890.
Davidson (J. F.), Elektr. Leitfähigkeit von Flammen 890.
Becker (A.), Erhöhung der Leitfähigkeit der Dielektrika durch Ra-Strahlen 890.
Meslin (G.), Messung magnet. Konstanten 891.
Broca (A.), Dauer d. Entladung in Röntgenröhren 891.
Thomson (J. J.), Verss. mit Kanalstrahlen 891.
Stark (J.), Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen u. die Spektra der positiv. Atomionen 891.
Senter (G.), Katalyse durch Fermente 892.

Anorganische Chemie.

Jahn (St.), Ozon 892.
Gutmann (A.), Einw. v. Cyankalium auf Natriumtetrathionat u. -dithionat 893.

Roebuck (J. R.), Geschwindigkeit der Rk. zwischen As_2O_3 u. Jod in saurer Lsg. 897.
Bone (W. A.) u. Wheeler (R. V.), Vereinigung von Wasserstoff u. Sauerstoff in Berührung mit heifsen Oberflächen 898.
Richardson (O. W.), Wrkg. des H auf die Entladung v. Elektrizität aus h. Pt 898.
Fawsitt (Ch. E.), Elektr. Messungen an Metallen 899.
Wood (R. W.), Fluoreszenz d. Natriumdampfes bei Erregung mit monochromat. Lichte 899.
Wallerant (F.), Eine innerhalb zweier Temp.-Intervalle beständ. kristall. Modifikation 900.
Tucker (S. A.) u. Whitney (J. B.), Darst. v. metallisch. Calcium durch Elektrolyse 900.
Matignon (C.), Verbb. der selt. Metalle der Cergruppe u. deren Sulfate 901.
Weinland (R. F.) und Krebs (R.), Zwei isomere Chromchloridsulfate 901.
Roncagliolo (C.), Selenalaune d. Eisens 901.
Huggins (W.) u. Lady Huggins, Spektrum der Strahlung des Ra 902.
Siegl (K.), Fluoreszenzwrkg. der durch Radium erzeugten Sekundärstrahlen 902.
de Watteville (C.), Flammenspektrum des Quecksilbers 903.
Dubois (A.), Jodmerkurate des Calciums 903.
Sluiter (C. H.), Einw. v. H_2SO_4 auf Cu 903.
Stansbie (J. H.), Einfluſs kleiner Mengen von Grundstoffen im Kupfer auf seine Rkk. mit Salpetersäure 904.
Gutbier (A.) u. Büns (R.), Peroxyde des Wismuts 904.
Rosenheim (A.), Vogelsang (W.), Koss (M.) u. Grossmann (H.), Salze u. Komplexsalze des Wismuts 905.
Curie (Frau), Abnahme der Radioaktivität des Poloniums mit der Zeit 905.
Haupt (E.), Heuslersche ferromagnet. Legierungen unmagnetischer Metalle 906.

Organische Chemie.

Crossley (A. W.) u. Renouf (N.), Vermeintliche Identität des Dihydrolaurolens u. Dihydroisolaurolens mit 1,1-Dimethylhexahydrobenzol 907.
Blaise (E. E.), Anwendung d. Grignardschen Rk. auf Dihalogenide 907.
Windaus (A.), Cholesterin 908.
Galimard (J.) u. Verdier (E.), Ggw. von Arsen in den sog. reinen Glycerinen 909.
Euler (H.), Aldehyde als Säuren 909.
Ratz (F.), Nitroacetamid 910.
Krafft (F.), Bedeutung d. W. für die B. kolloidaler Hohlkörper aus Seifen 912.
Moureu (Ch.) u. Lazennec (L.), Kondensation der Acetylennitrile mit d. Alkoholen. Synthese der β-substituierten, β-oxyalkylierten Akrylnitrile 912.
Piloty (O.) u. Neresheimer (J.), Amino- und Diazomalonsäureester 913.
α-Aminosäuren mittels d. Bromfettsäuren 915.
Siegfried (M.), Abscheidung v. Aminosäuren 916.
Holty (J. G.), Löslichkeit u. spez. Drehungsvermögen v. Kohlehydraten u. organ. Bs. u. Basen in Pyridin etc. 917.
Trillat (A.), B. v. Formaldehyd bei der Zers. des Zuckers durch Wärme 917.
Schuberg (Ph.), Darst. v. CS_2 917.
Fernekes (G.), Kaliumquecksilberferrocyanid 918.
Hofmann (K. A.) u. Arnoldi (H.), Auffällige Unterschiede cyklischer Moleküle von ihren Homologen im Verhalten gegen Nickelcyanürammoniak 918.
Wedekind (E.), Opt.-akt. Ammoniumsalze 919.
Wedekind (E.) u. Fröhlich (E.), Isomerie bei asymmetrischen Ammoniumsalzen 920.
Cain (J. C.) u. Norman (G. M.), Einw. von W. auf Diazoniumsalze 921.
Francis (F. E.), Benzoylnitrat 922.
Einhorn (A.), Bischkopff (E.), Szelinski (B.), Schupp (G.), Ladisch (C.), Sprôngerts (E.) u. Mauermayer (Th.), N-Methylolverbb. der Säureamide 922.
Earle (R. B.) u. Jackson (H. L.), Einw. von Pyridin auf Salicylchloride 929.
Gaubert (P.), Einfluſs färbender Stoffe in der Mutterlauge auf die Kristallgestalt 930.
Manuelli (C.) u. Maselli (C.), Kondensation der o-Diamine mit Phtalonsäure 930.
Stoermer (R.) u. König (W.), 1- und 2-Aminocumaran (Cumaranamin) 931.
Chuit (Ph.) u. Bolsing (F.), Cumarine u. Derivv. 933.
Hewitt (J. Th.) u. Mitchell (H. V.), Azoderivv. des 4,6-Dimethylcumarins 934.
Freundler (P.), Cyklohexylaceton 934.
Haller (A.) u. March (F.), Drehungsvermögen des Hexahydrobenzyliden- und Önanthylidenkampfers etc. 935.
Vaubel (W.) u. Scheuer (O.), Triimide, bezw. Azoimide der Benzidinreihe 936.
Duval (H.), Reduktionsvers. in der Diphenylmethanreihe 936.
Wertheimer (F.), Konstitution des α- u. β-Benzpinakolins 936.
Stern (H.), Pinakon aus Äthylphenylketon 93
Morgan (G. T.) u. Micklethwait (F. M. G
Diazoderivv. der 1,5- u. 1,8-Benzolsulfon-naphtylendiamine 937.
Hewitt (J. T.) u. Mitchell (H. V.), A
derivv. des 4-Methyl-α-naphtocumarins 9
Prud'homme (M.), Reduktionsprodd. Oxyanthrachinone 938.
Decker (H.), Konstitut. d. Alizarinäther 9
Romeo (G.), Solanin 939.
Nierenstein (M.), Konstitut. d. Gerbstoffe 9
Léger (E.), Hordenin 941.
v. Meyer (E.), Konstitution u. B. der K
alkine genannten trimolekularen Nitrile

Chemisches Central-Blatt.

906 Band I. Nr. 11. 14. März.

Apparate.

G. T. Holloway, *Eine einfache Anwendung von Linsen zur Erleichterung des sens des Ausschlages von Wagen.* Die Linse wird an der Vorderwand der ge angebracht, geht mit dieser während der vorbereitenden Handgriffe in die e, um bei der eigentlichen Auswägung eine bequeme Beobachtung der Skala estatten. (The Analyst **31**. 39. Febr. 1906. [6/12. 1905.*].) WOY.

A. Villiers, *Waschflaschen.* Um an der Eintrittstelle des Gases in die Absorptionsfl. eine möglichst gleichmäfsige u. feine Verteilung des Gases zu erzielen, empfiehlt Vf., das zugeschmolzene Ende des Zuleitungsrohres in horizontaler Ebene mit Metalldrähten zu durchstofsen, die man dann herauslöst. Je nachdem man die Stärke des Drahtes wählt, kann man die Verteilung des Gases verfeinern. Zur Verhinderung des Zurücksteigens der Fl. fügt Vf. in das Zuleitungsrohr ein einfach eingeschliffenes Rückschlagsventil ein, dafs so leicht ist, dafs es durch die zurücksteigende Fl. gehoben u. in den Schliff eingedrückt wird. (Ann. Chim. anal. appl. 53—58. 15/2.) WOY.

A. T. Lincoln, *Ein neuer Bürettenhalter.* Der vom Vf. beschriebene, im Original abgebildete Bürettenhalter unterscheidet sich von bekannten Bürettenhaltern dadurch, dafs die Büretten leicht aus den Messingklammern herausgenommen und in und niedrig gestellt werden können, wenn der Meniskus durch die Klammern verdeckt oder durch das die Klammern tragende kleine Brett undeutlich wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1442—43. Nov. 1905. Urbana, Univ. of Illinois.) ALEXANDER.

A. Wohl, *Bemerkungen zur Destillation im hohen Vakuum. Erwiderung an Erdmann.* (S. 521.) Vf. hat in der Abhandlung mit LOSANITSCH auf die Umgehung der kostspieligen Öl- oder Hg-Pumpe bei der Vakuumdest. (vgl. S. 425) hingewiesen; VALENTINER und SCHWARZ erzeugen das Vakuum aber mit einer Hg-Pumpe. ERDMANNS Anordnung war noch nicht publiziert, trifft auch nicht das Wesentliche von des Vfs. Abhandlung, nämlich die Erfahrung, dafs zur Vakuumdest. für die allgemein chemischen Zwecke nur Wasserstrahlpumpe u. ein einfaches Glasrohr in fl. Luft, mit oder ohne Vakuummessung nach MAC LEOD, nötig sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 513—14. 10/2. [31/1.].) BLOCH.

F. W. Küster und **Fritz Abegg**, *Chlorwasserstoffentwicklungsapparat.* Der Apparat (Fig. 26) zeigt viele Vorzüge bei der *Darstellung von Chlorwasserstoffgas* in einem gut regulierbaren Strom, wobei der Druck des Gases konstant und beliebig hoch zu machen ist. Flasche *A* (jede der Flaschen hat ein Fassungsvermögen von 1 l) ist zur Hälfte mit konz., roher H_2SO_4 gefüllt, *C* mit konz., roher HCl; in *E* ist nach Aufhören der Gasentnahme durch die Nachentw. ein Teil der H_2SO_4 hineingedrückt. *D* ist in *A* eingeschliffen, mit Bindfaden befestigt, und Schliff u.

Bindfaden sind mit einem dicken Umguſs von Paraffin versehen; das Glei[illegible] für *F*. Am wichtigsten Teil, dem HCl-Zuführungsrohr *B B*, muſs das [illegible] *J* zur genügenden und gleichmäſsigen Ausbildung des Druckes entsprechen[illegible] sein. *J* dient nur zum vollständigen Absperren des Säurezuflusses. Bei *H* [illegible] Glasröhre durch einen starken Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn [illegible] brochen. Hier erfolgt die Regulierung des Säurezuflusses. Bei *G* ist die [illegible] geschwindigkeit sichtbar. Von [illegible] bis zum Ende ist die Röhre stark[illegible] aber ganz eng. — Ist *A* mit H_2S[illegible] füllt, so schlieſst man *H* und [illegible] während *J* offen ist, HCl in C[illegible] rasch *H* u. schlieſst es wieder, [illegible] *B B* (auſser *G*) mit HCl gefüllt [illegible] stellt dann einen Überdruck in [illegible] durch welchen S. nach *E* aufsteig[illegible] bringt die HCl-Flasche so hoch [illegible] die S. im Steigrohr gerade *E* [illegible] (Druckhöhe der HCl zur Steig[illegible] H_2SO_4 = 1,8 [Vol.-Gew. der H_2S[illegible] [Vol.-Gew. der HCl].) Bildet [illegible] Ende des HCl-Zufluſsrohres ein[illegible] Blase, so bleibt diese als [illegible] Gaspolster zwischen HCl und H_2S[illegible] die Wechselwrkg. der SS. hört [illegible] findet fast keine Nachentw. [illegible] Unterbrechung des Gasstromes, [illegible] Wiederingebrauchnahme geschieht [illegible] *J* u. *H*, die Beseitigung des Über[illegible] durch (das Steigrohr und) *K*. Die [illegible] zum Abflieſsen zu bringende ver[illegible] S. (Gemisch von HCl und H_2SO_4 [illegible] H_2S-Darstellung zu verwenden. [illegible] gleiche App. eignet sich wohl auch zur *Darstellung von schweflige*[illegible] Sulfitlauge und H_2SO_4.

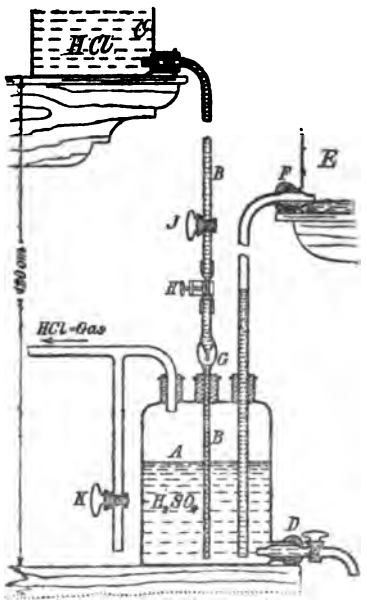


Fig. 26.

KÜSTER erwähnt dann, daſs sein *Schwefelwasserstoffentwicklungsappar*[illegible] Ztg. **29**. 158; C. **1905**. I. 977) dem von BILTZ abgeänderten WINKLERschen [illegible] Ztg. **29**. 809; C. **1905**. II. 589) vorzuziehen ist, was Ausnutzung der [illegible] Seltenheit der Neufüllung, Durchsichtigkeit, Preis, Einfachheit, Leistungs[illegible] keit und Druckregelung anbelangt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde [illegible] 15/11. 1905.)

Erich Ladenburg und **Erich Lehmann**, *Über ein Glasmanometer* [illegible] *Prinzip der Bourdonschen Spirale.* Das Manometer dient zur Druckmessung [illegible] Gasen, die wie Ozon oder Chlor Quecksilber und andere Metalle angreifen [illegible] besteht aus einem flachen, ∩-förmig gebogenen Glasrohr, das in eine feine [illegible] schmolzene rechtwinklig umgebogene Spitze endet. Dieser Spitze steht eine [illegible] feste Glasspitze gegenüber; die Entfernung beider wird mkr. gemessen. [illegible] und Manometer sind auf derselben Grundplatte befestigt. Der Ausschlag [illegible] 2—4 mm pro Atmosphäre. Die Konstanz des Nullpunktes ist vorzüglich. [illegible] suchsfehler dürfte ca. $^1/_2$ mm Hg betragen. Für gröſsere Ausschläge muſs [illegible] Instrument eichen, weil die Bewegung der Spitze keine absolute Gerade ist. [illegible] Temperaturdifferenz sind unschädlich. Man kann das Instrument mit [illegible]

ung versehen, wodurch die Genauigkeit sehr vergrößert wird (z. B. 60° pro sphäre; also eine Bestimmbarkeit des Druckes bis auf ca. $^1/_{20}$ mm.) Das Inment kann auch zur Druckmessung von sehr geringen Gasmengen dienen. (Herr: BITTER, Charlottenburg, Pestalozzi-Str. 38.) (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 4. 20—22. [Jan.] Charlottenburg. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

C. V. Boys, *Gaskalorimeter.* Das HARTLEY-JUNKERSsche Gaskalorimeter gibt genaue Resultate, ist jedoch bei der Benutzung ziemlich unbequem. Da neuer z. B. in London das Leuchtgas auf seinen Verbrennungswert geprüft werden , so ist es wünschenswert, ein praktischeres Kalorimeter zu besitzen, und Vf. daß das von ihm entworfene allen Bedürfnissen genügt; es kann in wenigen ten zur Prüfung aller seiner Teile auseinander genommen werden. Die die Verbrennung des Gases erzeugte Wärme wird durch ein Wasserkalorir gemessen; die Einzelheiten der Konstruktion wurde durch eine Abbildung tert. $^1/_4$ Stunde nach Anbrennen des Gases hat das W. bereits eine stationäre peratur angenommen, die um nicht mehr als 0,15° schwankt. (Proc. Royal London 77. Serie A. 122—30. 8/2. 1906. [7/12.* 1905].) SACKUR.

M. U. Schoop, *Über einen neuen elektrischen Ofen mit Kryptolheizung.* Das die Aufnahme des Kryptols bestimmte „Strombett" hat hier die Form eines der e nach geteilten Zylinders, läßt sich aber auch beliebig anders gestalten. Zur nleitung dienen zwei aus einem Kohlenzylinder für Primärelemente gesägte ke, die an geeigneter Stelle in den Ofen eingemauert sind, u. zur Vermeidung großer Erhitzung an den Klemmen auf etwa $^1/_3$ ihrer Länge verkupfert werden. Die Hauptmenge des aus Leitern 1. und 2. Klasse zusammengesetzten körnigen isches „Kryptol" Graphit ist, so scheint es zweckmäßig, für vollständigen abschluß zu sorgen, um eine Verbrennung der Kohle zu CO_2 und CO zu veren. Die Temperaturregulierung erfolgt rationell durch Wegnahme von Kryptol, emer durch Regulierung der angelegten Spannung, am einfachsten, wenn man einer Akkumulatorenbatterie arbeitet und nach Bedarf Zellen zu- oder abltet. Vf. hat den Ofen zur Reduktion von Eisenoxydstaub verwendet, den er ner pendelnd aufgehängten, mit Thermometereinrichtung versehenen Trommel 2—4 m starkem, emaillierten Eisenblech erhitzte. (Elektrochem. Ztschr. 12. –23. Febr. Paris.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Smits, *Über die verborgenen Gleichgewichte in den p-x-Durchschnitten eines ren Systems, die durch das Auftreten fester Stoffe verursacht werden.* Die in n binären System vom eutektischen Punkte nach dem höchstschmelzenden e verlaufende p-T-Linie muß in der Nähe des Tripelpunktes nicht nur ein k-, sondern auch ein Temperaturmaximum haben. Vf. diskutiert die p-xhschnitte vom Tripelpunkte aus bei etwas höheren Temperaturen an der Hand komplizierten Diagrammen. Die Ausführungen entziehen sich einer Wieder. (Z. f. physik. Ch. 54. 498—509. 30/1. 1906. [Juli 1905.] Amsterdam. Chem. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Smits, *Beitrag zur Kenntnis der P-x- und P-T-Linien für den Fall, daß Stoffe eine Verbindung eingehen, welche in der Flüssigkeits- und Gasphase iiert.* (Of. vorst. Ref.) Vf. zeigt, daß hinsichtlich der Phasenlehre das Eigeniche einer Verb. erst dann hervortritt, wenn sie einigermaßen in ihre Kompo-

nenten zerfällt. Das Eigentümliche liegt darin, daſs sich der Tripelpunkt e
Linie ausdehnt, u. daſs die dissociierende Verb. also nicht einen Dreiphasen
sondern eine Dreiphasenlinie besitzt. Der F. unter dem Dreiphasendruck ist
die höchste Dreiphasentemperatur, sondern liegt ein wenig unter der höch
dreiphasentemperatur. Für den Fall, daſs die Dampfspannung der Verb. unter
derjenigen der Komponenten liegt, wird sich eine Dreiphasenlinie mit einem
mum und zwei Maximis realisieren lassen. Eine eingehende Wiedergabe
der Kompliziertheit der besprochenen Diagramme nicht möglich. (Z. f. physi
54. 513—31. 13/2. 1906. [Sept. 1905.] Amsterdam. Anorg.-Chem. Lab. der
W. A. Roth-Berl

Philip Blackman, *Lösung: Fraktionierte Extraktion.* Wenn ein Stoff
nicht mischbaren Lösungsmitteln l. ist, dann kann eine bestimmte Menge von
die in dem einen Lösungsmittel gelöst ist, leichter aus der Lsg. extrahiert wer
wenn man das andere Lösungsmittel in einzelnen Portionen, anstatt auf einma
Ausschütteln anwendet. Dieser Satz wird durch eine mathematische Rechnung
wiesen. (Chem. News **93**. 72. 16/2. East London. Technical College.) Sa

J. v. Zawidzki und **M. Centnerszwer**, *Über retrograde Mischung und
mischung.* Für kritische Gleichgewichte nimmt das Phasengesetz die Gest
„Zahl der Freiheiten = Zahl der Komponenten + 1 — Zahl der Phasen“ an
sich sofort eine Analogie zwischen kritischen Gleichgewichtserscheinungen
Systemen aus 2 Komponenten und 2 Phasen und in Systemen aus 3 Komponen
und 3 Phasen ergibt. Am meisten charakteristisch für binäre Systeme sind die
Kuenen beobachteten Erscheinungen der retrograden Kondensation u
dampfung. Ihnen entsprechen in ternären Systemen (bestehend aus zwei
mischbaren Fll., in denen ein dritter Stoff aufgelöst ist) ganz analoge Erscheinu
der retrograden Mischung u. Entmischung, die im folgenden besproch
binären Systemen ist die kritische Mischungstemperatur (t_k) zugleich ihre kri
Entmischungstemperatur (t_m), dagegen in ternären Systemen sind diese beide
peraturen voneinander verschieden. Für jede Temperatur t_m, die unterhalb
existieren in binären Systemen je zwei korrespondierende, aber verschiede
sammengesetzte Gemenge, die sich bei derselben entmischen. In einem dieser
menge erscheint dabei die neue fl. Phase oben, in dem anderen unten (
Entmischung). Die ternären Systeme zeigen dasselbe Verhalten nur bei Te
raturen, die unterhalb t_k liegen. Dagegen in dem Temperaturintervall t_m–t_k ist
sich die Entmischung derart, daſs in beiden korrespondierenden Gemengen
fl. Phase nur oben oder nur unten erscheint. Dies ist die retrograde E
mischung erster oder zweiter Art.

Bei konstanter Temperatur und veränderlichem Volumen äuſsert sie sich
daſs die bei Volumenvergröſserung des Systems auftretende zweite fl. Phase
bis zu einem gewissen Betrage zunimmt, um bei weiterer Volumenvergröſse
abzunehmen und wieder zu verschwinden. (Ann. der Physik [4] **19**. 426–
1906. [21/12. 1905.] Riga. Polytechnikum.) v. Zawidz

Earl of Berkeley u. **E. G. J. Hartley**, *Bestimmung des osmotischen Dr
von Lösungen durch die Messung ihres Dampfdruckes.* Die Vff. haben schon
den osmotischen Druck von Rohrzucker in W. direkt gemessen (Proc. Roy.
London **73**. 436; C. **1904**. II. 387) und hoffen, bald neue Zahlen, die mit
verbesserten App. gefunden wurden, veröffentlichen zu können. Da ihre W
stark von den aus den Gasgesetzen berechneten abweichen, haben sie zur Kon
Dampfdrucksmessungen nach der Methode von Ostwald u. Walker angest
Bei ihrer Prüfung zeigte es sich, daſs das 2. Absorptionsgefäſs stets an Ge

verlor. Die Ursache dieses Fehlers beruht wahrscheinlich auf einer A der Luftblasen infolge Verringerung des hydrostatischen Druckes im 2. (einer hierdurch bedingten Aufnahme von W. durch diese. Dieser Fehle mieden, wenn man die Luft nicht durch die Fl., sondern über sie hinw läßt. Die schließlich gewählte App.-Form wird durch eine Abbildung Zur Absorption des Wasserdampfes wurde H_2SO_4 benutzt u. die endgült mit aller erdenklicher Vorsicht bei 12—19° ausgeführt. Die Konzent Rohrzuckers wurde zwischen 285 u. 660 g in 1000 ccm W. variiert; der Druck P wurde nach der Gleichung $P = \frac{A \cdot \varrho}{\sigma} \cdot \ln \frac{p}{p_1}$ berechnet, wenn den Dampfdruck von W. und Lsg., σ die D. von W. bei der betreffend ratur, A den Barometerstand und ϱ die Dampfdichte des W. bedeutet. nach ARRHENIUS an Stelle der D. des W. die der Lsg., so erhält man bedeutende Differenzen (bis zu 30%) mit den direkt bestimmten Werten ersten Berechnungsweise jedoch gute Übereinstimmung bis auf etwa verd. Lsgg. gehen beide Formeln ineinander über, für konzentrierte ist korrekter, wie der Vf. theoretisch ableitet, die D. des W. einzuführe Royal Soc. London **77**. Serie A. 156—69. 8/2. 1906. [7/12.* 1905.].) F

P. S. Barlow, *Über den osmotischen Druck verdünnter, wässeriger* (Vgl. S. 455.) Die vorliegenden Verss. haben den Zweck, festzustellen, ob osmotischen Druck verd., wss. Lsgg. genügend genau nach der direkten messen kann. Dies gelingt nicht, denn stets wird das W. der Außenzel Luft und vor allem aus der Tonzelle Verunreinigungen aufnehmen, die il seits einen osmotischen Druck geben. Der Gleichgewichtszustand stellt nach mehreren Wochen ein; stärkere Rohrzuckerlsgg. können daher nicht werden, weil sie in diesem Zeitraum zum Teil invertiert sind. 0,002-n. R lsgg. gaben auch noch mehrere Wochen einen viel zu niedrigen Wert, d sehr verd. Lsgg. von K_2SO_4. Durch Leitfähigkeitsmessungen wurde f daß unter allen Umständen das Außenwasser selbst bei Abschluß der unreinigungen aufgenommen hatte; auch die Leitfähigkeit von mit reine behandeltem W. nahm zu. Man mißt daher nicht den wahren osmotisch der Lsg., sondern nur seine Differenz gegen den der Außenlsg. Wir sind wie vor für verd. Lsgg. auf Bestst. des Siede- oder Gefrierpunktes an (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 229—40. [27/11.* 1905.].) S

J. Hunt Wilson, *Einige Konzentrationszellen in Methyl- und Äthylal* liegen noch keine Messungen über Konzentrationsketten in nicht wss. I doch ist deren Unters. wichtig, besonders zur Entscheidung der Gülti Ionentheorie für nicht wässerige Lösungen. Vf. untersucht Ketten von Ag | $AgNO_3$ 0,1-n. | $AgNO_3$ 0,01 n. | Ag in *Methyl- und Äthylalkohol* und Gültigkeit der NERNSTschen Formel: $T = 0{,}0002 \frac{2v}{u+v} T \log \frac{p_1}{p_2}$. Di wart von Feuchtigkeit wurde nach Möglichkeit ausgeschlossen. Die Vers bei 0 und 25° ausgeführt, da die Dissociation unvollkommen und auch u ist, sind die osmotischen Drucke p_1 und p_2 nicht bekannt. Nach der Ion p jedoch ist das Verhältnis gleich dem Quotienten der Leitfähigkeiten, JONES und BASSETT (Amer. Chem. J. **32**. 420; C. **1905**. I. 71) gemessen Die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten ist befriedigend; die Differenzen sind mit sehr wenigen Ausnahmen geringer al volt. (Amer. Chem. J. **35**. 78—84. Jan. 1906. [20/7. 1905.] Easton Pt.) S

W. A. Douglas Rudge, *Versuche über die Zurückhaltung einer elektr. Ladung durch Gase.* Wenn eine gewöhnliche Vakuumröhre oder Glühlampe weise mit Zinnfolie überzogen wird, so wirkt sie als Kondensor, indem die Folie die Rolle des einen, die in der Röhre zurückgebliebene Luft die Rolle andern Konduktors übernimmt. Vf. fand, daſs man auch einen Kondensor e wenn man die Zinnfolie durch ein zweites Vakuum ersetzt, mit dem man die Vakuumröhre als Mantel umgibt. Ähnlich wie Luft wirkte auch ein Rückst von O_2, CO_2, CO und SO_2. H_2 hielt die Ladung nicht so lange wie die and Gase zurück. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 194—96. 31/1. 1906. [27/11. St. Johns College.) Lemme

Emil Bose, *Blitzröhren.* Einer Prioritätsreklamation von Otto Naih über, der Blitzröhren durch 10 Minuten lange Einw. eines Hochspannungslichtb auf Sand erhalten hat, bemerkt der Vf., daſs die Verhältnisse bei seinen V (cf. S. 304), denen des Blitzes weit ähnlicher waren, da nur sekundenlange s torische Entladungen benutzt waren. Daſs ein Lichtbogen Quarz schmilzt, w längst bekannt. (Physikalische Ztschr. **7**. 136.) W. A. Roth-Ber

J. F. Davidson, *Bemerkungen über die elektrische Leitfähigkeit von Flam* Vf. zerstäubt Salz-Lsgg. in einer gewöhnlichen Bunsenflamme und mißt den 400 Volt erzeugten Strom mittels eines D'Arsonvalschen Galvanometers. Die in über Leitfähigkeit von Flammen publizierten Unterss. werden rekapituliert. nimmt als Kathoden wasserdurchspülte Röhren. Wenn die Anode die Fl überhaupt berührt, ist ihre Temperatur, ihre Fläche und ihr Material ohne Ei Ebenso ist die Temperatur der Kathode irrelevant, nur die der Flamme ver fluſs. Änderung der Flächengröſse oder Lage der Kathode ändert die Stromst Enthält eine Elektrode (z. B. ein Holzkohlestab, ein unreines Pt-Blech) Alka steigt die Stromstärke sofort. Im Kegel einer reinen Flamme bilden sich nah Ionen, die sich aber direkt über dem Kegel wieder vereinigen. Die Wirk Salz- und der Flammenionen superponiert sich. Überzieht man die Kathod Salz, so erhält man mit 300 Volt weit stärkere Ströme als mit Salzflamme mit KCl $^1/_{40}$ Amp., mit Na-Salzen $^1/_{60}$ Amp., mit Ca-Salzen, die relativ lan abbrennen, $^1/_{300}$ Amp.) Wehnelt (Ann. der Physik [4] **14**. 425; C. **1904**. I hatte mit elektrisch geheizten Kathoden, die mit Alkalisalz überzogen wa kleine Ströme erhalten. Die Kathode muſs die Flammentemperatur annehmen mit das Salz der Pt-Oberfläche ionisiert werden kann. Pt hält die Salze best lange fest. Die Lage der Anode ist bei salzüberzogener Kathode nicht gleichg Nähern der Elektroden verstärkt den Strom. Überzieht man die Anode, so erh holen sich die beschriebenen Erscheinungen, aber die Stromstärke ist nur ca. groſs wie bei überzogener Kathode. Vf. gibt eine Methode an, mit einem CaO überzogenen Pt-Draht als Kathode u. einem zweiten daneben in der Flam befindlichen Draht als Anode einen Wechselstrom gleichzurichten. (Cf. S. Wehnelt.)

Vf. schlieſst, daſs die Stromstärke um so gröſser ist, je näher die Elektr besonders die Kathoden, mit dem Sitz der Ionisation verbunden sind. Die Temperatur der Flamme, bezw. des Salzes ist von Belang. (Physikalische Zt **7**. 108—12. 15/2. 1906. [25/11. 1905.] Berkeley. Kalif. Univ.) W. A. Roth-Ber

Aug. Becker, *Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Dielektrika unter der E wirkung von Radiumstrahlen.* Bemerkung zu der Arbeit von A. Righi (Atti Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 207; C. **1905**. II. 1214). Die von Righi sicher nachgewiesene Leitfähigkeitserhöhung von festen Isolatoren beim Bes

mit Ra hat Vf. früher schon (Ann. der Physik [4] **12**. 124) einwandsfrei
Der Leitungsstrom ist der Spannung angenähert proportional u. von d
des Stromes unabhängig. Sie steigt während des Bestrahlens an und
dem Aufhören allmählich auf Null ab. Die β-Strahlen (d. h. schnell
strahlen) scheinen der wirksame Teil der Strahlung zu sein. Auf Gas
Inneren des Dielektrikums, z. B. des Paraffins läfst sich der Leitfähig
nicht zurückzuführen, wie RIGHI meint. (Physikalische Ztschr. **7**. 1
1906. [2/12. 1905.] Kiel.) W. A. Ro

Georges Meslin, *Über die Messung magnetischer Konstanten.* (
Phys. [8] **7**. 145—94. Febr. — C. **1905**. I. 649. 1080. 1294; II. 5. 370.)

André Broca, *Über die Dauer der Entladung in Röntgenröhren.* 1
Verf., dessen Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, geli
Vf., die Dauer einer einzelnen Entladung in einer Röntgenröhre zu be
er erhält folgende Tabelle:

Länge der äquivalenten Funkenstrecke in cm	Zeit in Sek.
6	0,000 67
8	0,000 58
9	0,000 54
10	0,000 5.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 271—73. [29/1.*].)

J. J. Thomson, *Einige Versuche mit Kanalstrahlen.* Aus vorliegen
sei nur erwähnt, dafs die vom Radium ausgesandten α-Teilchen als Ka
von sehr grofser Geschwindigkeit betrachtet werden müssen. Die kl
schwindigkeit, die ein α-Teilchen besitzen kann, wenn es noch imstand
positive Ladung festzuhalten, ist $v = 1{,}4 \cdot 10^8$ cm/sec. Eine Metallplatte,
Zeit unter der Wrkg. von Kanalstrahlen steht, verwittert. Ein Na-Salz s
den Kanalstrahlen getroffen, gelbes Licht aus, in dem die D-Linie seh
ist. Diese Linie wird nicht erhalten, wenn die Strahlen auf Na-Metall fal
Cambridge Philos. Soc. **13**. 212—14. 31/1. 1906. [27/11. 1905].) LE

J. Stark, *Der Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen und die Spektr
tiven Atomionen.* Die positiven Atomionen eines chemischen Element
dessen Linienspektra emittieren. Da nach W. WIENs Unterss. die Tei
Kanalstrahlen positiv geladene chemische Atome oder Atomgruppen v
Geschwindigkeit sind, so ist zu erwarten, dafs das Licht, welches Kanals
einem Gas zur Emission bringen, zum Teil ein Linienspektrum besitz
seinen sämtlichen Linien den Doppler-Effekt beobachten läfst. Bei de
vereinigung von positiven Atomionen der Kanalstrahlen mit negativen I
des von den Kanalstrahlen ionisierten Gases zu neutralen Atomen k
Bandenspektrum zur Emission, dessen Träger nicht die Geschwindigkeit d
strahlen besitzt, und dessen Spektrallinien, im Gegensatz zum Linienspek
gleiche Lage und Breite haben, mögen sie normal oder parallel zu d
strahlen beobachtet werden, also den Doppler-Effekt nicht zeigen. Di
Bandenspektrums neben dem Linienspektrum ist für H_2 und N_2 experim
stätigt worden, ebenso auch der Doppler-Effekt für die Linien des Serien
von Wasserstoff ($H\beta$, $H\gamma$ . . .), wogegen sich der Doppler-Effekt in k
zahlreichen Spektrogramme des Bandenspektrums zeigte. Doppler-Effek
aufserdem noch Linie $\lambda = 3995{,}3$ des Stickstofflinienspektrums, wäh

Bandenspektrum des N_2 auch bei grofser Geschwindigkeit der Kanalstrahl veränderte Lage bewahrte, ferner die Hg-Linien 5461,0 — 4358,6 — 3650,3, wenn auch nur in geringem Mafse, dann die erste Nebenserie des K die Linie λ = 4044,29 des violetten Duplets der Hauptserie des K.

Vf. kommt zu nachstehenden Folgerungen: die Träger der Linien des H_2-Spektrums und des Bandenspektrums von N_2 sind nicht positive Atom Der Träger aller Linien der H_2-Serie ($H\alpha$, $H\beta$ . . .) ist das einwertige Wasserstoffion. Einwertige, positive Atomionen sind auch Träger der Haupt und ersten Nebenserie der Alkalien und des Hg, u. entsprechendes läfst sich Analogie für die andern Elemente annehmen. Die Best. der Valenzzahl der einzelnen Serie bleibt der speziellen Unters. vorbehalten. Aus dem Ver des Zeeman-Effekts, den die Serienlinien zeigen, ist zu folgern, dafs ihre Em zentren negative Elektronen sind, die sich also in den positiven Atomionen der positiven Ladung befinden müssen und in dem elektrischen Feld der po Ladung Schwingungen unter Ausstrahlung elektromagnetischer Wellen ausf Aus der Tatsache, dafs Serienspektra der chemischen Elemente positive Ato als Träger haben, erklärt sich auch ungezwungen die bekannte Erscheinung Serienlinien durch Druckveränderungen verschoben werden, und es läfst sich umgekehrt schliefsen, dafs alle Linien eines chemischen Elementes, welche Druck verschoben werden können, positive Atomionen zu Trägern haben.

Zum Schlufs gibt Vf. noch einen historischen Überblick. (Nachr. k. Ges. Götting. Mathemat. physikal. Klasse **1905**. 459—71. [5/11. 1905]. Göttin LEHM

George Senter, *Katalyse durch Fermente. Bemerkungen zu der gleichna Arbeit von H. Euler.* (Ztschr. f. physiol. Ch. **45**. 420; C. **1905**. II. 157 zählt die Gründe auf, warum er, entgegen der Ansicht von EULER, bei der M bleibt, dafs die Katalyse durch Katalasen eine heterogene Rk. ist, deren Geschw keit durch Diffusion bedingt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 126—28. 10 London.) Br.

Anorganische Chemie.

Stephan Jahn, *Beiträge zur Kenntnis des Ozons.* II. Über die Zer geschwindigkeit des Ozons bei verschiedenem Druck. (Siehe auch anorg. Ch. **42**. 203; C. **1905**. I. 4.) Nach einer Vermutung von NERNST hat die bimolekulare Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons umgekehrt proportional zu Konzentration des anwesenden Sauerstoffs. Vf. hat auf NERNSTs Anregung Ansicht experimentell zu stützen gesucht, und dabei gefunden, dafs die Zer geschwindigkeit der ersten Potenz des O_2-Druckes umgekehrt proportional ist es sich wahrscheinlich um die Rk. $O + O_2 = 2O_2$ handelt. Wenn man den bimolekular erwiesenen Gesamtvorgang, $2O_3 = 3O_2$, in Einzelrkk. auflöst, so verschiedene Auffassungen möglich:

I. Stufe . . .	$2O_3 = 2O_2 + 2O$	oder	$2O_3 = 6O$
II. Stufe . . .	$2O = O_2$	„	$O_2 + O = 2O_2$

Hieraus wird unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes u. der chem Dynamik folgendes abgeleitet: 1. Je nachdem sich die Zerfallsgeschwindigk abhängig von dem während des Prozesses herrschenden Sauerstoffdruck zeigt mit seiner Abnahme in zweiter Potenz ansteigt, mifst man in der Reak konstante die Geschwindigkeit der primären Ozonspaltung oder den Quoti $\frac{k_2}{K_1^2[O_2]^2}$, in welchem K_1^2 als Quadrat des Gleichgewichtskoeffizienten der

= $O_2 + O$ definiert ist. 2. Wächst die Geschwindigkeit der Desozonisation ehrt proportional mit dem Sauerstoffdruck, so wird die Geschwindigkeitskon-
e durch den Ausdruck $\frac{2k_4}{K_1[O_2]}$ definiert, und man mißt den durch die Rk.
- O = $2O_2$ verursachten Umsatz.
Die Analyse des Ozonzerfalles besteht also darin, daß man die Konstante der hwindigkeit als Funktion des O_2-Druckes zu ermitteln sucht; ist dabei eine ngigkeit nicht zu erkennen, so mißt man eine nur durch die O_3-Konzentration nmte primäre Rk. Erweist sich aber die Konstante der ersten oder zweiten ız des O_2-Druckes verkehrt proportional, so mißt man entweder eine durch ıben als viertes oder als drittes angegebene Schema versinnbildlichte sekun-Rk. Der Vers. hat zu Gunsten des ersteren (4.) entschieden. Vf. diskutiert, m diese Rk. wahrscheinlich ist, untersucht, inwiefern durch das Ergebnis der it quantitative Beziehungen in der Kinetik des Sauerstoffs aufgedeckt werden en, und zeigt, daß im Gasraum, falls katalytische Wrkgg. ausgeschlossen sind, ı-B. aus atomistischem O mit merklicher Geschwindigkeit erst eintreten kann, die Ozonkonzentration, resp. deren Potential, einen vom Partialdruck des O_2 ıgigen Überspannungswert angenommen hat. Eine Best. der Dissociation des ürde auch gestatten, ein Maß der Vereinigungsfähigkeit von freiem O zu O_2 stellen. Bei den experimentellen Verss. zeigte sich schließlich, daß bei der ıeratur von 127° eine, wenn auch langsame, Oxydation des Stickstoffs statt-

Die Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit des O_3 geschahen nach einem dyna-en und einem statischen Verf. bei 127° $\pm$ 0,2.

1. Dynamisches Verfahren. Hierbei benutzte Vf. die von CLEMENT an-ene Versuchsanordnung mit für diese vorliegende Arbeit angebrachten er-lichen Modifikationen. Zur Berechnung dienten Formeln, die sich von denen ENTs nicht wesentlich unterscheiden. (Ann. der Physik 13. 1080; C. 1904. II. Vgl. auch das Original. Da CLEMENT und WARBURG für die Zerfallskon-β bei Atmosphärendruck je einen verschiedenen Wert gefunden hatten, so es zunächst darauf an, den zutreffenderen bei konstantem Druck zu ermitteln. ter Übereinstimmung mit WARBURG fand Vf.: $\beta_{127°} = 1{,}24 \cdot 10^{-5}$ ($1{,}19 \cdot 10^{-5}$). so konnte WARBURGs Beobachtung über den Einfluß der Feuchtigkeit be-t werden. Nach weiteren Verss. bei vermindertem Druck ergab sich nun die ngigkeit vom Sauerstoffdruck, indem bei einem mittleren Druck von $p = 761$ eaktionskonstante = 1,24, bei $p = 300$ die Konstante 3,22 gefunden wurde. lbe Resultat wurde auch bei Verss. gewonnen, in denen eine Verdünnung des ierten O_2-Stromes durch Luft bewirkt wurde.

2. Das statische Verfahren, welches WARBURG schon benutzt hatte, ver-te Vf., um noch weiter seine Beobachtung über den Zerfall in ihrer Abhängig-om Druck des O_2 zu stützen. Es gelang denn auch hier nach Überwindung ıer Schwierigkeiten, die erste Beobachtung zu bestätigen. Die Nebeneinander-ıg der nach dem Gesetze der bimolekularen und monomolekularen Rk. be-ıten Konstanten lehrt, daß bei dem größeren hier angewendeten Druck bis ım Hg, die Rk. so gut wie bimolekular verläuft. Vgl. die Berechnungen und len im Original. (Z. f. anorg. Ch. 48. 260—93. 15/2. 1906. [31/12. 1905.] ıgen. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

. Gutmann, *Über die Einwirkung von Cyankalium auf Natriumtetrathionat lithionat.* (III. Mitteilung, vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. 1728 und 3277; 05. I. 1524; II. 1620.) Aus 1 Mol. Natriumtetrathionat und KCN in alkal. ıntstehen 2 Mol. Kaliumrhodanat u. je 1 Mol. Natriumsulfat u. Natriumsulfit:

$S_4O_6Na_2 + 2KCN + 2NaOH = 2KSCN + Na_2SO_4 + Na_2SO_3 + H_2$ also weder Cyanat, noch Dithionat, wie erwartet werden konnte; die Tetrasäure zerfällt hier im Sinne der Gleichung: $S_4O_6 = SO_2 + SO_2 + S_2$; die Bildung Sulfat ist so zu erklären, daſs die 2 Atome S an das KCN addiert werden, O sich an das eine Mol. Sulfit anlagert, wobei es zu Sulfat wird. — Auf Dithionat und auf Kaliumsulfit wirkt KCN weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen, auch nicht bei Ggw. von überschüssiger NaOH ein. — Auf diesen Tatsachen läſst sich vielleicht ein Nachweis oder eine quantitative *Bestimmung von Natriumthiosulfat* bei Ggw. von Natriumsulfit gründen; denn der Nachweis geringer Mengen Thiosulfat neben gröſseren Mengen von Sulfiten ist wegen der Löslichkeit des S in SO_2, resp. angesäuerter Sulfitlsg., nicht sicher. — Über den qualitativen Nachweis von Sulfit, Sulfat u. Rhodanat, sowie über die Unters. des quantitativen Verlaufes der Rk. siehe das Original. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 509—[illegible] [31/1.].) Bu.

William Bray, *Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen I. und II.* Nach Potentialmessungen nimmt die Stärke der 3 SS. vom Typus HXO in der Reihenfolge ab $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3 und die Oxydationsgeschwindigkeit in der gleichen Reihenfolge zu. Es müssen bei der Reduktion der SS. also Zwischenrkk. auftreten. — Die Methodik der Unters. von Zwischenrkk. wird besprochen. Im zweiten Teil behandelt Vf. die primäre Oxydation des Jodions. (Isolierung usw.) Die Annahme der B. der Hypojoditstufe ist bei einigen Rkk. die einzig passende Erklärung, in fast allen Fällen ist sie wahrscheinlich. Vf. nimmt also als primäre (momentane) Rk. an: Oxydans + $J' =$ JO' + Oxydans reduziert, und als Folgerk. (langsam): $3JO' = JO_3' + 2J'$. In einer Natriumbicarbonat-Kohlensäure-Lsg. oder in einer Borsäurelsg. entsteht kein Jodat, sondern nur Jod. Die Rk.:

$$JO' + J' + 2H^{\cdot} = J_2 + H_2O$$

verläuft nahezu vollständig. Durch Zusatz einer schwachen S. kann man die Bildung des Jodats in der Lsg. zu jeder Zeit bestimmen.

Ist die Bicarbonatlsg. mit CO_2 gesättigt (Rk. mit Phenolphtaleïn farblos), $H^{\cdot} > 1 \times 10^{-6}$), so läſst sich Jod und Hypojodit scharf mit Thiosulfat titrieren. Das Hypojodit oxydiert das Thiosulfat wahrscheinlich zu Sulfat. Man kann also Jod + Hypojodit u. nach Zusatz von S. das Jodat für sich titrieren. — Vf. untersucht folgende Oxydationen: 1. MnO_4' u. J' bildet in neutraler Lsg. nicht sofort JO_3', wohl aber sehr rasch. Verdünnung verlangsamt die B. von JO_3'. In einer Borsäure-Borax-Lsg. entsteht überhaupt kein Jodat. In neutraler Lsg. ist also folgendes Schema anzunehmen: primär rasch: $MnO_4' + 2J' = MnO_2' +$ [illegible] sekundär rasch: $MnO_4' + 3MnO_2' + 2H_2O = 4MnO_2 + 4OH'$; sekundär sehr langsam: $3JO' = JO_3' + 2J$. 2. $HClO + J'$. Auch hier ist die Jodatbildung sehr langsam, während die HClO in einer momentanen Rk. verbraucht wird. In Borsäurelsg. findet sich sehr wenig Jodat, das stets sekundär entsteht. 3. $S_2O_3'' -$ Jodat bildet sich nur in alkal. Lsgg. Bei der Oxydation von AgJ durch (NE.) in saurer Lsg. zu $AgJO_3$ wird sich ebenfalls intermediär das sehr zersetzliche Silberhypojodit bilden. 4. $O_3 + J'$. Es bildet sich Jodpentoxyd (weiſser Nebel. Ist das Ozon auf das vorhandene Jod einwirken, so bildet sich mehr JO_3', als wenn die Berührung beider nach Möglichkeit vermieden wird. Bei langsamer Zugabe des Ozons (in Borax-Borsäure-Lsg.) wird nur ca. 1 % des J' zu JO_3 oxydiert, so daſs auch hier die sekundäre B. des JO_3' höchst wahrscheinlich ist. 5. Bei der Rk. $Cl + J'$ entsteht, wie bei O_3 und HClO, Jodat durch Einw. des Chlors auf dissociiertes Jod. Das Jodat nimmt mit abnehmender J'-Konzentration und zunehmender Menge des freien Jods zu. Auch bei dieser Oxydation des Jods ist

als Zwischenstufe wahrscheinlich. 6. Bei der momentan verlaufend $HClO_2 + HJ$ ist eine direkte Oxydation zu Jodat annehmbar, aber nicl sicher.

Vf. stellt die einschlägigen kinetischen Unterss. fremder Autoren Die Rkk. zwischen H_2O_2 und J', $K_2S_2O_8$ und J', H_3AsO_4 und J', sov JO_3' und J' sind, wenn man die Gültigkeit der VAN'T HOFFschen Besi nimmt, nicht leicht anders zu erklären, als durch Annahme einer pri dation zu HJO. Für die drei Rkk., $BrO_3' + J'$, $ClO_3' + J'$, $Cr_2O_7'' +$ Annahme ebenfalls die einfachste.

Es gibt „Nichtmetalljodide", die durch Hydrolyse primär HJO bilden, succinimid. Beim Reduzieren von Jod ist eine Zwischenrk.:

$$J_2 + H_2O \rightleftharpoons HJO + J' + H^{\cdot}$$

wahrscheinlich. Das HJO oxydiert dann die reduzierende Substanz. H also der aktive Bestandteil der Jodlsg. Da die HJO-Konzentration d der J'-Konzentration umgekehrt proportional ist, werden $H^{\cdot}$ und J' d zögern.

Bei den Rkk. des J' mit sauerstofffreien Oxydationsmitteln ist die von HJO unwahrscheinlich. Das für Jod Gesagte gilt wahrscheinlich Chlor und Brom. Die B. von HClO aus H_2O u. Cl_2, von KClO als Zw bei der B. von Chlorat ist bekannt.

Schliefslich berechnet Vf. die EMK. von Oxydations- und Reduktio 25° und auf den OSTWALDschen Nullpunkt bezogen). ClO_3', HClO un stärkere Oxydationsmittel als JO_3', HJO und J_2. JO_3' ist innerhalb ei Konzentrationsgebietes ein stärkeres Oxydationsmittel als eine Hypojoditls Konzentration. Es scheint, als wenn der Weg der Rk. weniger durch c tischen Eigenschaften der Komponenten der Rk. bedingt ist, als c chemischen Charakter der reagierenden Substanzen. (Z. f. physik. Ch. 54 30/1.) W. A. ROTH

William Bray, *Beiträge zur Kenntnis der Halogensauerstoffverl III. Zur Kenntnis des Chlordioxyds* (cf. vorst. Ref.). ClO_2 ist vielfach q aus $HClO_3$ durch Reduktion oder Zers. dargestellt worden; doch konnt wiesen werden, dafs es primär entsteht. Vf. stellt die bisher über ClO_2 publizierten Unterss. mit ihren oft widerspruchsvollen Angaben zusam Unterss. des Vfs. beschränken sich auf die wss. Lsg. des ClO_2. Mit HJ rea quantitativ unter Jodabscheidung. Mit $FeSO_4$ oder SO_2 lassen sie sich nicht

Vf. stellt das ClO_2 — mit CO_2 gemischt — aus einem feuchten, vor schütsten Gemenge von $KClO_3$ und Oxalsäure dar. Es wird in W. von (ca. 1 ClO_2 in 5 l). Beim Herst. aus $KClO_3 + H_2SO_4$ ist es stets dur verunreinigt. Mit Alkali erhält man ungefärbte, alkal. reagierende, beständ von $KClO_3 + KClO_2$, die kaum Chlorid enthält. Ganz reine HClO-freie I $HClO_2$ scheinen, den bisherigen Angaben zuwider, beständig zu sein. HC diert im Gegensatz zu ihren alkal. Lsgg. sehr stark. Beim Titrieren des mittels Thiosulfat mufs man auf die Flüchtigkeit des ClO_2 achten und n Zusatz von KJ- und H_2SO_4-Lsg. kurze Zeit warten, bis alles Jod ausgeschi Das Ergebnis der Titration ist von der Konzentration der Lsgg. und der folge der Mischung unabhängig. Da Cl_2 in saurer und neutraler Lsg. gl Jod frei macht, ClO_2 aber in saurer ca. 5 mal so viel als in neutraler 4,8), so kann man Cl_2 und ClO_2 angenähert nebeneinander bestimmer kann man kleine Cl_2-Mengen neben viel ClO_2 so nicht nachweisen. Da Rk. von $FeSO_4$ und ClO_2 ClO_3' entsteht, kann man mit $FeSO_4$ nicht t

Aus Lagg., die Cl_2, HCl, $HClO_3$ und ClO_2 enthalten, vertreibt ein Luftstrom a… alles Cl_2 + ClO_2. Die Lagg. von ClO_2 bilden im Dunkeln langsam, im … schneller HCl und $HClO_3$. Cl_2 enthalten sie, wenn aus $KClO_3$ und Oxalsäure … gestellt, so gut wie gar nicht. Vf. verwendet stets mehrere Titrationsmethoden … einander kontrollieren.

Verteilungsverss. von ClO_2 zwischen W. und CCl_4 bei 0 und 25° zeigen, … ClO_2 in beiden Lösungsmitteln dasselbe Molekulargewicht hat. $\frac{C_{CCl_4}}{C_{HO}}$ wird … zu 1,17—1,27, bei 25° zu 1,60—1,69 gefunden. Die wss. Lagg. ist also … nicht dissociiert (Änderung der Konzentration im Verhältnis 1 : 100). … H_2SO_4- und $KClO_3$-Lagg. ohne Einfluß auf die Verteilung sind, findet keine … liche Hydrolyse statt.

Die Gefrierpunktserniedrigungen (für Gehalt an CO_2 und S. korr.) sind … Formel ClO_2 berechneten (0,197 und 0,225 statt 0,221). Dasselbe ergibt … reinere Lagg. in einem größeren Konzentrationsintervall. Der kryohydra… Punkt des Hydrats ist 0,790° (0,40 molar.), der Umwandlungspunkt 18,2° (1,6 … Die Anwendung eines zweiten Hydrats ist nicht anzunehmen. Die Löslichk… Hydrats nimmt mit steigender Temperatur zu, die des fl. ClO_2 ab. Einen … F. hat das Hydrat nicht. Bei ca. 15° ist der Gasdruck der Lag. eine Atmo… Die Zus. des Hydrats, die schwer zu bestimmen ist, ist ClO_2 + $8H_2O$ (?). Die Analogie mit dem Brom- und dem Chlorhydrat ist groß. Mit CCl_4 scheint … Hydrat eine Verb. zu bilden.

In saurer Lag. tritt mit J′ die Rk. ein: ClO_2 + $5J' = 5J + Cl' + 5$, … neutraler: $3ClO_2 + 5J' = 2JO_3' + 3Cl' + 3J$, in Bicarbonat-Kohlensäure … $ClO_2 + J' = ClO_2' + J$. Das ClO_2' reagiert mit H′ weiter, so daß die Rk. … 2. herauskommt. Vielleicht existieren noch weitere Zwischenrkk. Ein Cl… in einer Bicarbonat-Kohlensäure-Lag. beständig.

Mit Zn in neutraler Lag. tritt primär die Rk. ein:

$$2ClO_2 + Zn = 2ClO_2' + Zn''.$$

Durch NO_2' wird ClO_2 nicht glatt zu Cl′ reduziert; es scheint sich Cl… bilden, unter primärem Auftreten von $KClO_3$. Vf. kann in der Tat in … carbonat-CO_2-Lag. 70—80% der theoretischen $KClO_3$-Menge nachweisen. … primäre Rk. ist: $2ClO_2 + H_2O + NO_2' = NO_3' + 2HClO_2$; die Folgerk. … $HClO_2 + 2NO_2' = 2NO_3' + Cl' + H{\cdot}HClO_2$ scheint auch bei der Rk. mit … aufzutreten, wenn Vf. auch nur $HClO_2$ nachweisen kann. Mit Arsenit … ClO_2 nicht der einfachen Formel entsprechend; es wird mehr ClO_2 verbraucht, … scheint eine Zwischenstufe vorhanden zu sein ($HClO_2$).

Mit W. tritt bei 0 und 60° folgende Rk. ein:

$$6ClO_2 + 3H_2O = 5HClO_3 + HCl;$$

HCl, vor allem aber Chlorion beschleunigt die Rk. Die Rk.:

$$2ClO_2 + H_2O + Cl' = 2HClO_2 + ClO'$$

wird, der Theorie entsprechend, in Bezug auf Cl′ monomolekular und in Bezug … ClO_2 bimolekular gefunden. Chlorat hat keinen Einfluß. Wasserstoffionen … schleunigen die Rk., aber nicht ihrer Menge proportional. Der Temperaturkoeffizient … $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ berechnet sich zu 2,25.

$HClO_2$ ist, da bei ihrer Zers. eine höhere u. eine niedere Oxydationsstufe … Chlor ($HClO_3$ und HCl) entstehen, ein „Primäroxyd“. Sie ist, wie viele … oxyde, unbeständig.

Vf. stellt die physikalischen Eigenschaften der Halogene und C sammen. Die des ClO_2 fallen meist zwischen die des Chlors und Ebenso sind die Rkk. mit H_2O, OH' und Na_2O_2 denen des Chlors a physik. Ch. **54**. 569—608. 13/2. Leipzig. Phys.-chem. Inst. Univ.) W. A.

Arthur R. Ling u. **Theodore Rendle**, *Zur Entfernung von Ar säure bei der Marsh-Berzelius-Probe.* Bei der von der englischen Ko genommenen Methode von ROHMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 31; 475), bei der das Arsen nach Zusatz von HBr abdestilliert wird, stö langen Arbeitszeit und den grofsen Verlusten an S. der Umstand, daf sehr reine S. anzuwenden ist. Die Methode von REINSCH in ihrer A weise von THORNE ist auch auf weniger reine S. anwendbar. D CANTONI und CHAUTEMS (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **19**. 364; 1481) hat dagegen völlig versagt, führte aber zu folgender, sehr brauchb weise: Zu etwa 1,5 Liter Handelssalzsäure etwa der D. 1,1 gibt man 4 geist und 5—10 g As-freies Zink. Die Flasche verbindet man durch stopfen mit einem Rückflufskühler und befestigt in den Korken durch stab eine Rolle elektrolytischen Kupfers, die etwa 120 Quadratzoll Ob Den Rückflufskühler schliefst man an eine Luftpumpe an u. erhitzt de inhalt etwa 3 Stdn. lang, in welcher Zeit die Kupferrolle wenigstens zuwechseln u. zu reinigen ist. Das Arsen wird auf diesem Wege völl (The Analyst **31**. 37—38. Febr. 1906. [6/12. 1905.*].)

W. Ternent Cooke, *Versuche über das chemische Verhalten von Helium.* Man hatte bisher keinerlei Verbb. von *Argon* und *Helium* n Elementen erhalten; da solche Verbb., wenn sie überhaupt möglich s scheinlich stark endotherm sind, so erschien es wünschenswert, neue hohen Temperaturen anzustellen, besonders da dem Vf. gröfsere Men Gase zur Verfügung standen (die Gase wurden dem Vf. von Sir WILLIA überlassen). Daher wurden Dampfdichtebestst. verschiedener Elemente Gasen bei Temperaturen zwischen 1200 und 1300° ausgeführt. Höhere die Dampfdichte können als Anzeichen einer Verb. angesehen werden, s diese sich nur teilweise gebildet hat. Der benutzte App. war dem VICT schen nachgebildet, die Erhitzung wurde durch einen Widerstandsofen vor und die Temperatur mit einem Platin/Platinrhodiumelement gemessen. nutzten Gase Argon und Helium wurden durch die spektroskopische A völlig rein befunden u. in ihnen die Dampfdichten von *Zn*, *Cd*, *Hg*, *S*, bestimmt; infolge der geringen Dimensionen des App. konnten stets nur Substanz angewendet werden. Aufserdem wurden Vergleichsbestst. in ei sphäre von H_2 und N_2 ausgeführt. Die D. des Zn ist in Argon etwa 1 als in N_2, ebenso die D. des Cd in Helium höher als in H_2. Die Wer sind unsicher, doch scheint den Mittelwerten zufolge Neigung zur Verein beiden Gasen vorzuliegen; dasselbe gilt für Se, während As und S sich different verhalten. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 148—55. 8/2. S.

J. R. Roebuck, *Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen arseni und Jod in saurer Lösung; die Geschwindigkeit der inversen Reaktion Gleichgewicht zwischen beiden. II.* (Vgl. The Journ. of Physical Chem. C. **1902**. II. 1380.) Die Verss. wurden im allgemeinen nach der in der e handlung beschriebenen Methode ausgeführt, es wurde jedoch nicht in saurer, sondern in jodwasserstoffsaurer Lsg. gearbeitet, wodurch einfach hältnisse erzielt werden. Für die Geschwindigkeit der direkten Rk. w

früher gewonnene Gleichung für alle Konzentrationen exakt bestätigt. Für die umgekehrte Rk. gilt die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k[As_2O_3][KJ]^a \cdot [HJ]^b$. Für sehr kleine Konzz. sind a und $b = 1$. Für größere Konzentrationen von KJ und HJ wachsen a und b gleichmäßig. Die Geschwindigkeitskonstante k wächst mit Annäherung an das Gleichgewicht und bei Verminderung der As_2O_3-Konzz. Wahrscheinlich verläuft diese Rk. in 2 Stufen, und zwar mit Geschwindigkeiten von der gleichen Größenordnung. Die Gleichgewichtskonstante wurde in Hh. zu $1{,}5 \cdot 10^5$ gefunden, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Wert $1{,}4 \cdot 10^5$, den Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten darstellt. Dieselbe Übereinstimmung zeigt der Temperaturkoeffizient des Gleichgewichts mit den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten. Konz. H_2SO_4 beschleunigt nicht ihrer Konzentration proportional die beiden Geschwindigkeitskonstanten verändert dementsprechend auch das Gleichgewicht. Diese Übereinstimmung ist als die beste bisher bekannte Bestätigung der Theorie des kinetischen Gleichgewichts aufzufassen. (The Journ. of Physical Chem. 9. 727—63. Dez. [Juli] Chem. Lab. d. Medizin. Fakultät. Mc Gill-Univ. Montreal.) Sack

William A. Bone und **Richard V. Wheeler**, *Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in Berührung mit heißen Oberflächen.* Die Vff. untersuchen die langsame Verbrennung von H_2 bei der Berührung mit h. Oberflächen von Pt, Porzellan, Magnesia, Gold, Silber, Platin, Nickel und von reduzierbaren Oxyden wie Eisen-, Nickel- und Kupferoxyd. Das feuchte Gasgemisch wurde an der konstanter Temperatur vorbeigeleiteten Oberflächen vorbeigeleitet, und zwar in dem von den Vff. früher benutzten Zirkulationsapp. Da der gebildete Wasserdampf sich rasch kondensierte, konnte die Verbrennungsgeschwindigkeit durch die Druckänderung gemessen werden. Die Geschwindigkeit ist weder von der Ordnung der Rk., noch von Diffusionsvorgängen abhängig. Auch eine intermediäre Rk. mit dem Katalysator kann die Erscheinungen nicht erklären. Die katalytische Kraft einer frischen Oberfläche nimmt zunächst zu, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. In diesem ist die Geschwindigkeit proportional dem Drucke des elektrolytisch entwickelten Knallgases; die Rk. scheint also monomolekular zu verlaufen. Bei Überschuß der Gase im Überschuß, so ist die Geschwindigkeit nahezu proportional dem Partialdrucke des H_2. Bei Kupferoxyd jedoch ist der Partialdruck des O_2 maßgebend, bei Silber wird mit wachsendem H_2-Druck eine maximale Geschwindigkeit erzeugt. Vorherige Behandlung mit H_2 erhöht die katalytische Kraft von Porzellan, Magnesia und der Metalle. Der H_2 wird gewissermaßen durch die Katalysatoren aktiviert und gleichzeitig okkludiert. Mit Ag scheint jedoch eine innigere Vereinigung, d. h. die B. eines instabilen Hydrids, vor sich zu gehen. Kupferoxyd scheint dagegen den Sauerstoff zu aktivieren. (Proc. Royal Soc. London 77. Ser. A. 146—47. 8/2. 1906. [7/12.* 1905.].) Sack

O. W. Richardson, *Die Wirkung des Wasserstoffs auf die Entladung der Elektrizität aus heißem Platin.* Vf. sucht weitere Aufklärung für die der H_2-Fähigkeit des H_2, die negative Ionisation von heißen Metallen zu verstärken. Er bedient sich dabei der Methode, den Sättigungsstrom von der Außenseite eines h. Pt-Röhre zu einem umgebenden Zylinder in Luft zu messen, sowohl wenn H_2 von innen durch die Röhre diffundierte, als auch, wenn es nicht diffundierte und die umgebende Luft den H_2 oxydieren muß, sobald er herauskommt, bleibt die Oberfläche konstant, und eine Änderung des Abfalls müßte vom Wasserstoff und nicht von einer Änderung der Pt-Oberfläche herrühren. Vers. leiteten zu dem Schluß, daß das in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtete Anwachsen der

n nicht von der Ggw. des Wasserstoffs im Metall als Wasserstoff, sondern von
· Änderung herrührt, die er auf der Metalloberfläche hervorruft.
Bei Verss., in denen man Wasserstoff durch die Pt-Röhre diffundieren liefs,
man für alle Temperaturen, dafs der Wasserstoff den positiven Abfall ver-
:te, wobei die Verstärkung gröfser wurde, je höher die Temperatur war. Bei
› war das Verhältnis zwischen dem Abfall, wenn Wasserstoff bei Atmospären-
k und dem, wenn Luft in der Röhre war, sehr nahe 2,2. Bei konstanter
peratur war die Verstärkung im Abfall proportional der Quadratwurkel aus
Druck des Wasserstoffs in der Röhre, d. h. direkt proportional der Menge
serstoff, die hindurchdiffundierte, so dafs die Wrkg. des diffundierenden Wasser-
i auf den positiven Abfall einen sehr deutlichen Gegensatz zu der Wrkg. auf
negativen Abfall bildet. Daraus scheint hervorzugehen, dafs das Wasserstoff-
innerhalb des Metalls positiv geladen ist. Nur eine geringe Menge (10^{-7})
serstoff tritt in Ionenform aus; doch wird das meiste davon beim Entwässern
lem Metall entladen werden. Auf alle Fälle wird geladener Wasserstoff gröfsere
rierigkeit haben bei niederen Temperaturen vom Metall zu entweichen, was
krund dafür angesehen werden kann, dafs der Wasserstoff aus dem Pd nicht
iert in Freiheit gesetzt wird. Damit steht im Einklang, dafs positiv ge-
ıer, elektrolytischer Wasserstoff fähig ist, in einige Metalle, z. B. Eisen bei
ihnlicher Temperatur zu diffundieren. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**. 192
193. 31/1. 1906. [27/11. 1905.*]. Trinity College.) LEIMBACH.

Charles E. Fawsitt, *Einige elektrische Messungen an Metallen.* Die mechanische
thermische Behandlung der Metalle ruft eine tiefgreifende Veränderung aller
· Eigenschaften hervor. BEILBY hat gezeigt, dafs die Metalle in einem kristal-
:hen und in einem amorphen Zustande vorkommen, also 2 verschiedene Phasen
ın können (Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 462; C. **1905**. II. 1153).
n müssen diese auch, in die Lsg. eines Elektrolyten getaucht, eine Potential-
renz besitzen, und zwar mufs das amorphe Metall negativ gegen das kristal-
che sein. Am deutlichsten wurde dies für *Silber* bewiesen, und zwar für
lberstäbe in Lsgg. von $AgNO_3$. Zuerst wurden beide Stäbe auf Rotglut erhitzt;
ı dem Abkühlen gaben sie keine EMK. Dann wurde der eine poliert und
le dadurch 0,008—0,020 Volt negativer als der andere. Diese EMK. bleibt
ere Zeit konstant und wird auch durch einen tagelangen Kurzschlufs nicht
ıntlich vermindert. In verd. Lsgg. von $NaNO_3$ und von H_2SO_4 war die EMK.
Theorie entsprechend angenähert dieselbe wie in $AgNO_3$. Durch Behandeln
polierten Stabes mit HNO_3 und Trocknen bei 200° wird die EMK. zum Ver-
rinden gebracht, offenbar weil die glasige Oberflächenschicht aufgelöst wird.
elbe Wrkg. hat Erhitzen auf Rotglut. Silber, das zu einer dünnen Folie aus-
ımmert ist, hat dieselbe EMK. wie das polierte. Durch Erhitzen von *Gold* ist
icht möglich, 2 Stäbe von gleicher EMK. zu erhalten, doch gelang dies durch
schliefsen. Wurde dann der eine Stab poliert oder gehämmert, so wurde er
ıso wie das Silber negativ gegen den anderen, doch waren die Zahlenwerte
t reproduzierbar. Ähnliche Resultate wurden mit *Platin* erzielt. (Proc. Roy.
Edinburgh **26**. I. Febr. 1906. [20/11.* 1905.] Univ. Glasgow. Sep. vom Vf.)
SACKUR.

R. W. Wood, *Die Fluoreszenz des Natriumdampfes bei Erregung mit monomatischem Lichte.* (Cf. Philos. Mag. [6] **10**. 513; C. **1905**. II. 1658.) Vf. be-
:t eine HERAEUSsche Quarzlampe mit Cd als Lichtquelle und zerlegt das Licht
dem FUESSschen App. Das Aussehen des Fluoreszenzspektrums bei Erregung
:h das direkte Licht der Cd-Röhre, das auf das Fenster der Na-Retorte konz.
den mufs, ist vollständig verschieden von dem durch weifses Licht erregten

Fluoreszenzlicht: Die Linien sind scharf und glänzend und nicht kanelier. violette Cd-Linie 4676 erregt gelbes und violettes Fluoreszenzlicht, die blau blau bis gelbgrünes u. die grüne 5085 blaugrün bis gelbes. (Physikalische 7. 105—6. 15/2. 1906. [27/12. 1905.].) W. A. Rothe

Fréd. Wallerant, *Über eine innerhalb zweier Temperaturintervalle kristallinische Modifikation.* Geschmolzenes *Ammoniumnitrat* bildet beim Er reguläre Kristalle, welche bei 125° tetragonal positiv werden. Diese Modifik ist bis herunter zu 82° beständig, erscheint dann wieder bei —16°, um auch den niedrigsten Temperaturen beständig zu bleiben. Bei 82° werden die Kr monoklin und bei 32° rhombisch (pseudotetragonal). Durch leichten Druck man aus der tetragonalen direkt die rhombische Modifikation. Bei Ammon nitrat, welches eine geringe Beimengung von Cäsiumnitrat enthält, ist die aus regulären Kristallen entstandene quadratische Modifikation sowohl bei gewöhnl als sehr niedriger Temperatur beständig; jedoch genügt der Druck eines Gegenstandes zur Umwandlung in die rhombische. Mit dem Aufhören des D kehrt der ursprüngliche Charakter zurück, das läßt sich oft und an derse Stelle wiederholen. Bei noch geringerem Cäsiumzusatz bleibt die Druckstabi bisch, wird aber durch Hitze oder Kälte wieder quadratisch. Diese Erscheinu welche an das Verhalten des Nikotins zum W. erinnern, werden, wie durch direkten Vers. festgestellt wurde, durch Kontraktion hervorgerufen. (C. r. d des sciences **142**. 217—19. [22/1.*].) H

S. A. Tucker und **J. B. Whitney**, *Einige Beobachtungen bei Darstellung metallischem Calcium durch Elektrolyse.* Für die Darst. nach Goodwin (Proc. Phil. Soc. **43**. 381) benutzen Vff. als Anode einen aus einer Acheson-Graphitelektrode gedrehten Graphittiegel. Der Fassungsraum für den Elektrolyten 10 cm im Durchmesser und ist 10 cm tief. Der nur 3 mm dicke Boden wird eine Scheibe aus Kupferrohr, durch die während des Prozesses W. zirkuliert kühlt. Auf den Boden des Tiegels wird zuerst eine Schicht Flußspat gebracht Kathode dient ein Eisenrohr, das gleichfalls durch im Innern zirkulierendes kühlt werden kann. (Die Vorrichtung zur Kühlung der Kathode ist in Fig abgebildet.) Durch einen Schraubenmechanismus kann die Kathode nach Bed gehoben oder gesenkt werden. Als Rohmaterial für den Elektrolyten dient liches geschmolzenes $CaCl_2$. Dieses wird zunächst in einem anderen Tiegel dem Gebläse geschmolzen. Das vollkommen wasserfreie Material wird die im Tiegel befindliche Flußspatschicht gegossen, bis der Tiegel nahezu ist, die Kathode sofort eingesenkt und die Stromverbindung hergestellt. Kühlung des Bodens während des Prozesses wird bewirkt, daß der Boden eine feste Schicht des Elektrolyten geschützt wird. Sowie das während des gießens wieder fest gewordene Chlorid geschmolzen ist, scheidet sich ringsum Eisenkathode Ca ab. Die Kathode wird allmählich herausgeschraubt, um das vor dem oxydierenden Einfluß des h. Bades zu schützen. Die günstigsten Re lieferte der angewandte App. bei zwischen 125 u. 150 Amp. liegenden Strom Sehr wesentlich ist es, daß die Temperatur des Bades konstant erhalten wird. pyrometrische Messungen wurde festgestellt, daß bei 720° die Oxydation des talles beginnt. Die Temperatur der Kathode wird deshalb am besten auf erhalten, was durch geeignete Regulierung der Wasserkühlung erreicht konnte. Auf diese Weise wurde eine Ausbeute von 60% erzielt. Wenn die Kathode gebildete Calciumstab so lang geworden ist, daß der Kühlef zirkulierenden W. verloren geht, muß der Prozeß unterbrochen und das entfernt werden. Dann wird die Elektrolyse fortgesetzt. Dieser Wechsel

ich schnell vorgenommen werden, damit die Temperatur des Bades nicht zu fällt. Von Zeit zu Zeit wird frisches geschmolzenes $CaCl_2$ zugefügt. Der ſs kann auf diese Weise ziemlich lange Zeit fortgeführt werden. (Journ. ic. Chem. Soc. **28**. 84—87. Jan. Columbia Univ.) ALEXANDER.

amille **Matignon**, *Bemerkungen über die Verbindungen der seltenen Metalle Cergruppe und über deren Sulfate im besonderen.* Vf. lehnt das Ansuchen ILLS (vgl. S. 123), ihm das Studium der Sulfate der seltenen Erden zu über-, mit dem Hinweise auf seine eigenen, z. T. älteren Arbeiten über diesen stand aus den Jahren 1900—1906 ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 95. [12/2.*].) DÜSTERBEHN.

L. F. **Weinland** u. **Reinhold Krebs**, *Über zwei isomere Chromchloridsulfate.* iner wss. Lsg. von 1 Mol. grünem $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 1 Mol. H_2SO_4 scheidet sich kuum ein *Chromchloridsulfat*, $CrClSO_4$, in grünen Nadeln ab. Das isomere te, in Tafeln oder flachen Nadeln kristallisierende Salz entsteht, wenn man ss. Lsg. des graublauen Cr-Chloridhydrats mit 1 Mol. H_2SO_4 im Vakuum ver-en läfst. Jenes ist schon von SCHIFF und RECOURA auf anderem Wege er- worden. RECOURA fand jedoch nur 6 Mol. W. In der sauren Lsg. des ten Salzes wird das Cl durch $AgNO_3$ sofort gefällt, nicht dagegen die H_2SO_4 $BaCl_2$. Das grüne Salz gibt unter den gleichen Bedingungen keine Fällung. hierzu Z. f. anorg. Ch. **39**. 298; C. **1904**. II. 85.) Die wss., nicht angesäuerte les grünen Salzes scheidet bei 0° sogleich mit $AgNO_3$ die Hälfte Cl ab, mit das gesamte SO_4''. In Ggw. von 10 Mol. HNO_3 fällt kein Cl, in Ggw. von 15 HNO_3 SO_4''. Die kryoskopischen Messungen bestätigen, dafs das grüne Chloridsulfat s. Lsg. nicht ionisiert, das violette in 2 Ionen gespalten ist. Das grüne ver- über H_2SO_4 höchstens so viel W., dafs eine Verb. mit 5 Mol. zurückbleibt. on dieser Verb. zunächst hervorgerufene Depression deutet noch besser auf icht dissociierten Zustand, jedoch zeigt sich bald eine Hydratation. RECOURAS suchungsergebnisse stimmen hiermit nicht ganz überein. Das grüne Salz ist $\left.\begin{matrix}Cl\\ CrSO_4\\ 5H_2O\end{matrix}\right] + 3H_2O$ nach der vorliegenden Untersuchung anzusehen. Das vio- Salz verliert über H_2SO_4 nur 2 Mol. W., ohne dafs ein Funktionswechsel auren Anteile damit verbunden ist; es ist dann als *Sulfatohexaquochromchlorid*, $\left.\begin{matrix})_4\\ H_2O\end{matrix}\right] + 2H_2O]Cl$, zu bezeichnen. Die Salze bilden Beispiele der Hydratiso- nach WERNER. Die Koordinationszahl 6 kann nur beibehalten werden, wenn je ein Doppelmolekül W. annimmt. Der Vergleich der Sulfatverbb. mit den hen Chloriden lehrt, dafs bei dem grünen das Cl, bei dem violetten 2 Cl die ion als Ionen verloren haben. Für das grüne Salz könnten noch vier im Ori- angegebene Formeln in Betracht kommen. Die wss. Lsg. des violetten Salzes über H_2SO_4 eingedunstet, ein violettes Cr-Sulfat der Formel $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$. man die wss. Lsg. durch A., so entsteht ein nadliges, violettes Salz mit $18H_2O$. hierzu die experimentellen Tatsachen im Original. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 251 59. 15/2. 1906. [20/12. 1905.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

esare **Roncagliolo**, *Die Selenalaune des Eisens.* Reine Selenalaune des Eisens weder PETTERSSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1466) noch GERICHTEN (LIEBIGS **214**) erhalten können. Dieselben liefsen sich aber gewinnen, wenn man statt NH_4 die Alkalien Cs u. Rb anwendet, da diese, besonders nach den Unterss. ICCINI (Z. f. anorg. Ch. **17**. 314; **20**. 12) eher die Alaune von Sesquioxyden

B. 5 g $FeSO_4$ in wenig W. werden mit HNO_3 vollständig oxydiert, die Lsg. des Ferrisalzes mit NH_3 gefällt, das abfiltrierte und bis zur neutralen Rk. gewaschene Ferrihydrat, in wenig W. suspendiert, mit überschüssiger (5,2 g) Selensäure, D. 1,4, und dann mit 2,06 g trocknem $RbCO_3$ versetzt. Aus der bei gelinder Temperatur eingeengten Lsg. schieden sich violette monometrische (CASSINIS) Kristalle ab, die an der Luft ihr W. verlieren, undurchsichtig werden, bei 40—45° in ihrem Kristallwasser schm. u. wasserfrei (über 100°) ein amorphes, rotbraunes Pulver darstellen; sll. in W., die kons. Lsgg. sind weinrot gefärbt. D^{15}. 2,1308; Refraktionsindex für Na-Licht 1,506 99 bei 18°. — *Eisencäsiumselenalaun*, $Fe_2(SeO_4)_3$, Cs_2SeO_4, $24H_2O$. B. ganz analog wie das Rb-Sals. Violette monometrische (CASSINIS) Kristalle, die in ihren Formen u. in ihrem Verhalten denen des Rb-Salzes entsprechen. D^{15}. 3,6176. Im geschlossenen Rohr schm. sie bei 55—60° in ihrem Kristallwasser, sind über 100° ganz wasserfrei und bilden dann ein rötliches Pulver; sll. in W.; Refraktionsindex für Na-Licht 1,511 64 bei 18°. Bei stärkerem Erhitzen der Lsg. zur Darst. des Cs-Alauns entstand ein *basisches Eisencäsiumsalz*, amorpher, grüngelber Nd., unl. in W., l. in HCl, der 49,1% SeO_3, 15,98% Fe_2O_3, 30,22% Cs_2O und 4,7% W. (letzteres aus der Differenz berechnet, aber qualitativ nachgewiesen) enthielt. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 553—62. 5/2. 1906. [9/6. 1905.] Genua. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Sir William Huggins u. **Lady Huggins**, *Spektrum der spontanen leuchtenden Strahlung des Radiums. IV.* (cf. Proc. Royal Soc. London **76**. Serie A. 488; C. **1905**. II. 1157.) Bei den früheren Vers. war mit der Lupe keine Ausdehnung des Leuchtens außerhalb des festen Ra-Salzes beobachtet worden. Neuere Photographien zeigen jedoch, daß sich sämtliche Stickstoffbanden etwas außerhalb des Salzes ausbreiten, während HIMSTEDT und MEYER nur die stark brechbaren Teile des Stickstoffspektrums in der Umgebung des $RaBr_2$ gesehen hatten. Wird das $RaBr_2$ in ein sehr dünnes Glasrohr eingeschlossen, so ist in diesem das Stickstoffspektrum sehr stark, außerhalb desselben ist jedoch keine Spur des Stickstofflichtes zu sehen. Der Vers. zeigt also, daß die Lumineszenz nicht durch die β-Strahlen verursacht wird, weil diese durch das Glas hindurchgehen müßten. Entweder wird daher das Leuchten durch die α-Strahlen hervorgerufen oder durch den Zusammenstoß von Stickstoffmolekeln mit den im Zerfall begriffenen Ra-Atomen selbst. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie A. 130—31. 8/2. 1906. [14/12. 1905.].) SACKUR.

K. Siegl, *Demonstrationsversuch über die Fluoreszenzwirkung der durch Radium erzeugten Sekundärstrahlen.* Ein in einer Pb-Kapsel mit Glimmerfenster eingeschlossenes Ra-Präparat liegt auf einem Platinbariumcyanürschirm, die Öffnung vom Schirm abgewandt. Bringt man in 1—2 cm Entfernung von der Kapsel reflektierende Platten an, so leuchtet der Schirm auf. Die schwächste Sekundärstrahlung sendet Holz aus, dann folgt Al, Ebonit, Glas, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Pt, Au, Hg, Pb. Die Strahlung wächst also nicht mit der D., sondern mit dem Atomgewicht. Th und U dürften also am stärksten reflektieren. Die Fluoreszenzintensität wächst mit der Dicke der reflektierenden Schicht. Man hat es also nicht mit einer reinen Oberflächenwirkung zu tun. Bringt man absorbierende Schichten (z. B. Ebonit) zwischen Kapsel und reflektierende Platte, so ist die Schwächung bei Al größer als bei Pb. Die Sekundärstrahlen des Al werden also durch stärker absorbierbare β-Strahlen erregt, als die des Pb, die Sekundärstrahlen aller Körper scheinen die gleiche Durchdringungsfähigkeit zu besitzen. (Physikalische Ztschr. **7**. 106—7. 15/1. 1906. [12/12. 1905.] Göttingen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

C. de Watteville, *Über das Flammenspektrum des Quecksilbers.* Das Queck- scheint eins von den wenigen Metallen zu sein, welche in der Leuchtgas-Knallgasflamme kein Spektrum geben. Denn weder der Vf., noch frühere ;her konnten beim Erhitzen von Oxyd oder Chlorid in der Flamme irgend- ıe Banden oder Linien beobachten. Arbeitet man dagegen mit leichter zer- aren Salzen, z. B. Acetat oder Cyanid, so beobachtet man mit den Quarz- ırographen die Linie 2536,72, die auch von KAISER und RUNGE im Bogen- ırum beschrieben worden ist. Auch Nitrat gibt diese Linie in der Flamme, gelang es auch bei 10stdg. Exposition nicht, auf der photographischen Platte ıdeine andere Linie zu erhalten. Interessant ist, daſs die 6 Metalle der zweiten ıpe des periodischen Systems (Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba) in ihrem Spektrum eine ıders starke Linie haben, die auch in der Flamme zu sehen ist. Trägt man Ordinate die betreffenden Wellenlängen für Mg, Zn, Cd, als Abszisse deren ıgewichte auf, so erhält man eine gerade Linie, deren Extrapolation auf Hg die lenlänge 3650,31 ergibt, die auch im Bogen stark ist, in der Flamme dagegen t sichtbar wird. Im Sonnenspektrum sind keine Hg-Linien zu beobachten. ıus folgt jedoch noch nicht, daſs auf der Sonne kein Hg vorhanden ist. Mög- ırweise gestatten die Bedingungen nur die Aussendung von Licht der Wellen- e 2536,72, welches in der Atmosphäre der Erde absorbiert und daher der Be- ;htung unzugänglich würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 269—70. [22/1.*].)
SACKUR.

A. Duboin, *Über die Jodmerkurate des Calciums.* (Vgl. S. 326.) Löst man in W. abwechselnd und bis zur Sättigung CaJ_2 und HgJ_2 auf, mit einem geringen rschuſs von CaJ_2 abschlieſsend, so erhält man eine Fl., $D^{15,9}$. 2,89, von der $CaJ_2 \cdot 1{,}30 HgJ_2 \cdot 12{,}30 H_2O$. Wird diese Fl. um einige Grade abgekühlt, so ıidet sie voluminöse, gelbe, auſserordentlich hygroskopische Kristalle von der $CaJ_2 \cdot HgJ_2 \cdot 8 H_2O$ u. der D^0. 3,258, 3,337 ab, l. ohne Zers. in W., den Alkoholen, serin, Essigester, Propionsäuremethyl- und -isobutylester, Allyljodid, Aldehyd, ton, Eg., Oxalester und Anilin, swl. in Nitrobenzol, anscheinend unl. in Chlf., ₄, Jodäthyl, Äthylenbromid, Bzl. etc., schm. in Äthylnitrat, ohne sich zu l. — ·d die Mutterlauge des eben beschriebenen Salzes mit HgJ_2 versetzt und auf a. 0° abgekühlt, so kristallisiert ein zweites Jodmerkurat in kleinen, hellgelben, ıiger leicht zerflieſslichen Kristallen von der Zus. $CaJ_2 \cdot 5 HgJ_2 \cdot 8 H_2O$ aus, unl. Monochlorbenzol, Toluol, Chlf., Äthylenbromid, zers. sich mit W., Holzgeist, A., ylalkohol, Glycerin, Aldehyd, Eg., Aceton, langsam auch mit Nitrobenzol und ılester unter Abscheidung von rotem HgJ_2. D^0. des mit SrJ_2 bereiteten korre- ndierenden Doppelsalzes 4,7. — Wird die letzterwähnte Mutterlauge unter 0° ekühlt, so scheiden sich neben den kleinen Kristallen 1—2 cm lange Prismen der Zus. $3 CaJ_2 \cdot 4 HgJ_2 \cdot 24 H_2O$ und der D^0. 3,56, 3,66 ab, l. in W. unter Ab- eidung von rotem HgJ_2, bildet mit Ameisensäure und Eg. in geringerem Maſse l vorübergehend den gleichen Nd., ll. in den Alkoholen, Glycerin, Essigester, ıpionsäuremethyl- und -isobutylester, Allyljodid, Aldehyd, Aceton, Anilin, Oxal- ;r, unl. oder wl. in Nitrobenzol, unl. in Chlf., CCl_4, Äthylenbromid, Bzl. etc., m. in Äthylnitrat, wobei sich letzteres schwach gelb färbt. (C. r. d. l'Acad. sciences **142**. 395—98. [12/2.*].) DÜSTERBEHN.

C. H. Sluiter, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer.* Auf Grund ıoretischer Erwägungen, die von der Wrkg. der H_2SO_4 auf Kohle ausgehen, und leren, die an die elektrolytische Spannungsreihe anknüpfen, aber auch auf Grund ı Verss. hält Vf. die „Reduktionstheorie" für wahrscheinlicher als die „Oxydations- ıorie" (VAN DEVENTER, Chemisch Weekblad **1905**. 138; C. **1905**. I. 992) zur Er- ırung der Einw. von H_2SO_4 auf Cu und läſst folgende Rkk. gelten:

$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H; \quad 2H + H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O.$$

Vor allem auch die B. von Schwefelkupfer findet nur dann eine glaubw[illegible] Erklärung, wenn man die B. von H_2 annimmt, durch den das SO_2 zu H_2S [illegible] wird. Die bei der Oxydationstheorie für möglich gehaltene Reduktion des SO_2 [illegible] Cu ist jedenfalls ohne Analogie.

Um das Vorhandensein von H_2 in den Reaktionsprodd. noch wahrsch[illegible] zu machen, fügte Vf. Nitrobzl. zu als einen Körper, der noch leichter [illegible] ist als H_2SO_4, der durch 96%ige H_2SO_4 auch bei 200° nicht verändert, ebenso [illegible] durch SO_2 reduziert wird oder unter dem Einfluſs von W. und Cu bei 10[illegible] Wurde aber eine H_2SO_4-Lsg. von Nitrobzl. mit Cu auf 130° erhitzt, so [illegible] Anilin nachweisen. Die Erklärung liegt in folgenden Rkk.:

$$3Cu + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 6H; \quad 6H + C_6H_5NO_2 = C_6H_5NH_2 + [illegible]$$

Verwendete man H_2SO_4 mit 12% SO_3, so trat schon bei 140° SO_2-[illegible] und im Reaktionsprod. war kein Anilin mehr nachzuweisen. Dafür fehlt [illegible] bündige Erklärung. (Chemisch Weekblad 3. 63—66. 3/2. [Januar.] [illegible]

Leimb[illegible]

J. H. Stansbie, *Der Einfluſs kleiner Mengen von Grundstoffen im Kupfer [illegible] seine Reaktionen mit Salpetersäure.* Um die Wrkg. von Verunreinigungen [illegible] Rk. zwischen Cu u. HNO_3 zu bestimmen, hat Vf. die Mengen Stickstoffoxyd [illegible] metrisch gemessen, die HNO_3 (D. 1,2) bei 65° aus reinem Cu und aus Cu [illegible] schmolzen oder gemischt mit As, Sb, Bi, entwickelt. Bemerkt sei, daſs eine [illegible] peratursteigerung eine beträchtliche Vermehrung der Stickstoffoxydgase und [illegible] schwache Abnahme in den Volumen der anderen Gase zur Folge hatte. [illegible] den Prodd. der Rk. findet sich Stickstoffperoxyd, wenn die S. eine gewisse [illegible] überschreitet.

Aus den Unterss., deren Ergebnisse in Tabellen u. Kurven niedergelegt [illegible] geht hervor, daſs die Ggw. selbst kleiner Mengen Verunreinigungen im Cu [illegible] des Metalls mit der S. ändert, daſs die Änderung aber nicht in direktem Verhältnis zu der Menge Verunreinigung steht. Die Abnahme des Gasvolumens bei der [illegible] unreinigung des Cu durch Sauerstoff wird daher kommen, daſs die S. das Cu [illegible] oxydiert vorfand.

Die B. geringerer Gasmengen bei der Verunreinigung mit As oder Sb [illegible] sich mit dem Vorhandensein fester Lsgg. so, daſs die geringsten Gasmengen [illegible] gebildet werden, wenn das Cu gerade den Prozentsatz fremden Elements [illegible] der die vollständigste feste Lsg. bildet. Ist diese Ansicht richtig, so geht [illegible] Unterss. hervor, daſs dieser Punkt für As-Cu mit 0,25% As erreicht ist, für [illegible] mit 0,5% Sb. Im Bi-Cu scheinen keine festen Lsgg. zu bestehen. (J. Soc. [illegible] Ind. 25. 45—50. 31/1. 1906. [14/12.* 1905.] Birmingham.)

Leimb[illegible]

A. Gutbier und **R. Bünz**, *Über die Peroxyde des Wismuts.* II. Mitteil[illegible] Die Oxydation von Wismutoxyd durch elektrolytisch entwickelt[illegible] Chlor bei Gegenwart von Kalilauge und das sogenannte Kaliumwismutat. Die Vff. hatten schon in ihrer I. Mitteilung (S. 532) nachgewiesen, [illegible] durch gasförmiges Cl_2 in Ggw. von KOH aus Wismutoxyden einheitliche Prod[illegible] besonders Kaliumwismutat, nicht entstehen. Hier werden nun die elektrolytischen Verss. Deichlers einer Nachprüfung unterzogen, der die B. des Kaliumwismutats durch Elektrolyse glaubte erzielt zu haben. Den Vff. gelang es nicht, sowohl [illegible] den Vorschriften Deichlers, als auch mit rotierender Kathode Schalenbeschläge von glatter, homogener Beschaffenheit und bestimmter Zus. zu erhalten. [illegible] HNO_3 (von D. 1,4) konnte die Ggw. hoch oxydierter Peroxyde nachgewiesen [illegible]

Arthur Rosenheim und **Walter Vogelsang**, *Über einige Salze und Komplexsalze des Wismuts.* I. Wismuttartrate und Alkaliwismuttartrate. Die Angaben anderer Autoren, wie SCHNEIDER, BAUDRAN u. SCHWARZENBERG, über diese Verbb. konnten durch die experimentellen Unterss. von **M. Koss** nicht bestätigt werden. Denn das nach dem ersten Forscher dargestellte, angeblich neutrale Tartrat erwies sich als *Wismuttartratnitrat*, $Bi(C_4H_4O_6)NO_3 \cdot 5H_2O$. Analoges Sulfat oder Chlorid war nicht zu erhalten. — Durch Behandlung des Wismutnitrattartrats mit h. Weinsäurelsg. konnte HNO_3-freies *Wismuttartrat*, $Bi(C_4H_4O_6)C_4H_5O_6 \cdot 2H_2O$, hergestellt werden. Ein Bi-Brechstein nach SCHWARZENBERG u. BAUDRAN konnte nicht isoliert werden. — *Alkali-Bi-Tartrat*, $KBi_3C_4H_{10}O_{13}$, schied sich aus einer Lsg. von 2 Mol. Weinsäure, ca. 12 Mol. Ätzkali in 5facher Menge W. beim Eintragen von 3 Mol. Bi-Nitrat in der Hitze als mkr. Pulver ab, oder auch aus einer Lsg. vom obigen Tartrat in 6 Mol. Ätzkali als konz. Lösung. Nach polarimetrischen Beobachtungen **H. Grossmanns** ist das Salz, dem wahrscheinlich die Struktur COOK—CHOBiO—CHOBiO—COOBiO·$4H_2O$ zukommt, in wss. Lsg. unzers., dissociiert aber in zunehmender Verdünnung. Bei Zusatz von Alkali nimmt die Rechtsdrehung ab, bei Überschuſs desselben tritt Linksdrehung auf. — Aus einer Lsg. von je 1 Mol. Weinsäure und Bi-Nitrat und 5 Mol. KOH wurde das Salz $K_2BiC_4H_5O_7$ erhalten = I.

I. $COOK \cdot CHO \cdot CHO \cdot COOK$ (BiOH) (?) II. $COONH_4 \cdot CHO \cdot CHO \cdot COO$ (Bi)

Nach den Unterss. GROSSMANNs existieren anscheinend noch andere derartige Komplexe. Lsgg. von *d-Weinsäure* zeigen bei Zusatz von Bi-Nitrat-Lsgg. starke Abnahme der Rechtsdrehung, die auf Zusatz von Alkali in Linksdrehung mit hohem Maximum übergeht, so lange die Lsg. sauer ist. Bei weiterem Zusatz von Alkali schlägt die Linksdrehung wieder in Rechtsdrehung um, die mit steigendem Bi-Gehalt gleichfalls einem Maximum zustrebt. — Entsprechende Na-Verbb. lieſsen sich nicht isolieren, dagegen eine durch W. unter Abscheidung basischer Salze zersetzbare NH_4-Verb. = II.

II. Wismutrhodanide und Alkaliwismutrhodanide. Aus einer Lsg. von HSCN u. Bi-Carbonat schieden sich goldglänzende Schuppen von $Bi(OH)(SCN)_2 \cdot 5H_2O$ ab. Aus einer die S. im Überschuſs haltenden Lsg. entstand über H_2SO_4 $Bi(SCN)_3 \cdot 14H_2O$. Zu dem von VANINO und HAUSER aufgefundenem $K_3Bi(SCN)_6$ wurde die entsprechende Na- u. NH_4-Verb., nämlich tiefrote Prismen von $Na_3Bi(SCN)_6$ und ziegelrote Schuppen von $(NH_4)_3Bi(SCN)_6 \cdot 5H_2O$ aufgefunden. Die Existenz des $K_2Bi(SCN)_{12}$ wird bezweifelt.

III. Wismutacetat. $Bi(C_2H_3O_2)_3$ wurde von COLONNA hergestellt und von den Vff. durch Kochen von 2 Mol. Bi-Carbonat, 4 Mol. Mannit mit 30 g Eisessig am Rückfluſskühler als weiſse Schuppen erhalten. (Z. f. anorg. Ch. **48**. 205—16. 15/2. 1906. [6/12. 1905.] Berlin N. Wissensch.-chem. Lab.) MEUSSER.

Frau Curie, *Über die Abnahme der Radioaktivität des Poloniums mit der Zeit.* Das *Polonium* wurde nach der von der Verfasserin früher angegebenen Methode durch Fraktionieren von Wismut getrennt und auf diese Weise ein Präparat erhalten, welches 250-mal stärker war als Uran. Die Aktivität dieses Oxydpulvers wurde durch Messung des Sättigungsstromes bei konstanter Oberfläche bestimmt. Die Strahlung nahm während 10 Monaten nach dem einfachen Experimentalgesetz ab,

d. h. es war $i = i_0 e^{-at}$. Wenn t in Tagen ausgedrückt wird, beträgt $a =$ [illegible] die Aktivität nimmt demnach in 140 Tagen zur Hälfte ab. Da diese [illegible] zur Charakterisierung eines radioaktiven Elementes hinreicht, so folgt, [illegible] Polonium mit dem *Radiotellur* MARCKWALDs identisch ist, da MARCKW[illegible] Wert 0,00497 gefunden hat. Demgemäſs muſs der Name Polonium als [illegible] angegebene auch allgemein anerkannt werden. Nach der übrigens sehr [illegible] Konzentrationsmethode von MARCKWALD (Fällung des Poloniums durch [illegible] Bi) wurden aktive Stoffe erhalten, deren zeitliche Intensitätsabnahme [illegible] dieselbe war, wie die des nach dem ersten Verf. dargestellten Stoffes. [illegible] nium steht dem Tellur nicht näher als dem Bi. (C. r. d. l'Acad. des scien[illegible] 273—76. [29/1.*].) [illegible]

E. Haupt, *Über die Heuslerschen ferromagnetischen Legierungen* [illegible] *Metalle.* (Originalmitteilung.) F. HEUSLER hat entdeckt, daſs durch [illegible] para-(bezw. dia-)magnetischer Elemente ferromagnetisches Material entsteht [illegible] der naturforschenden Gesellschaft in Marburg i. H. **13**. Abt. 5. Marburg [illegible] ELWERT. 1904; vgl. C. **1904**. I. 1181). Eine Mn-Sn-Legierung war magnet[illegible] blieb es auch, wenn sie mit der gleichen Menge Cu weiterlegiert [illegible] Reihenfolge, in der man die drei Metalle miteinander legierte, war ohne [illegible] Besonders auffallend ferromagnetisch sind Mn-Al-Cu-Legierungen. Die [illegible] As-Gruppe, auch das diamagnetische Bi, geben mit Mn-Cu magnetische [illegible] rungen, ebenso Mn-Bi; die Metalloide C, Si und P machen Mn-Cu nicht [illegible] magnetisch.

RICHARZ hat die Unters. der HEUSLERschen Legierungen fortgesetzt [illegible] Die Legierungen — die Al-ärmeren mehr als die Al-reichen — befinden [illegible] dem Gieſsen in einem Zustand labilen Gleichgewichts. Erwärmen auf [illegible] bewirkt eine künstliche Alterung u. den Übergang in die stabile, dem [illegible] der Magnetisierbarkeit entsprechende Modifikation.

Bei hohen Temperaturen verschwindet die Magnetisierbarkeit jedes [illegible] baren Materials. Der Umwandlungspunkt für Fe liegt bei ca. 800°, für [illegible] 400°. Die Umwandlungstemperaturen der Mn-Al-Bronzen steigen im [illegible] mit steigendem Mn-Gehalt und bei gleichem Mn-Gehalt mit steigendem [illegible] Eine Legierung aus 27% Mn, 12% Al u. 61% Cu ist noch bei 310° magnet[illegible] eine Legierung von 16% Mn, 8% Al, 76% Cu wird schon über 160° unmag[illegible] wenn sie mit Pb verunreinigt ist, sogar schon bei 60—70°. Zu starkes [illegible] setzt die Magnetisierbarkeit der Legierungen wesentlich und dauernd herab [illegible] Maximum der Magnetisierbarkeit wird erreicht, wenn Mn u. Al im Verhältnis [illegible] Atomgewichte in der Legierung zugegen sind. Bemerkenswert ist die Analog[illegible] Verhaltens dieser Mn-Al-Bronzen mit den stark magnetisierbaren Mn-Sal[illegible] ihren Lsgg. und führt zu der Auffassung dieser Bronzen als Lsgg. der Mn-Al[illegible] bination in Cu.

Mn-Al-Bronzen bleiben auch nach Zusatz anderer an u. für sich unmagnet[illegible] Metalle ferromagnetisch, Pb erhöht die Magnetisierbarkeit wesentlich. [illegible] harte, spröde u. schwer zu bearbeitende Cu-Legierung mit 24,4% Mn u. [illegible] hat nach zweitägigem Erhitzen in Toluoldämpfen für die Feldstärke 150 [illegible] netische Kraftlinieninduktion 5500, dieselbe etwas bleihaltige Legierung 650[illegible] den übrigen Mn-Legierungen ergaben nur noch Mn-Sn-Legierungen [illegible] magnetometrisch meſsbare Magnetisierungen (vgl. auch HEUSLER, S. 817). [illegible] Rundsch. **21**. 69—71. 8/2.) [illegible]

Arthur William Crossley und **Nora Renouf**, *Die vermeintliche Identität des Dihydrolaurolens und Dihydroisolaurolens mit 1,1-Dimethylhexahydrobenzol.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 332.) Die Verschiedenheit der genannten Verbb. ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Kp.	D.	Geruch	Oxydationsprod.
1,1-Dimethylhexahydrobenzol	120°	0,7864	geraniumartig	β,β-Dimethyladipinsäure
Dihydrolaurolen	111,5—114°	0,7633	kampferartig	Oxalsäure
Dihydroisolaurolen	113—113,5°	0,7762	süßlich kampferartig	α,α-Dimethylglutarsäure

Da für das *Isolaurolen* die Formel I. feststeht, konnten die Vff. die Formel des *Dihydroisolaurolens* als eines *1,1,2-Trimethylcyklopentans* (II.) beweisen, indem sie feststellten, daß ersteres ohne Konstitutionsänderung Jodwasserstoff addiert, und daß das so entstehende Hydrojodid mit Zinkstaub in verd. A. in Dihydroisolaurolen übergeht. Dieses Resultat findet seine Bestätigung in den Werten der magnetischen Rotation.

I. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2$ | $C \cdot CH_2$ ‖ $CH_2 \cdot CH$

II. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2$ | $CH \cdot CH_3$ | $CH_2 \cdot CH_2$

Laurolen, D^4_4. 0,8097. D^{15}_{15}. 0,8010. Magnetische Rotation: Mol.-Rotation = 8,987 (t = 19,1°). Mol.-Refr.: 61,114 für H. (t = 19,5). Dispersion $H_\alpha - H_\gamma$ = 2,20 — *Dihydrolaurolen*, D^4_4. 0,7718. D^{15}_{15}. 0,7633. Magnetische Rotation: Mol.-Rot. = 8,332. Mol.-Refr.: 61,138 für H. (t = 19,5). Dispersion $H_\alpha - H_\gamma$ = 1,723. — *Isolaurolen*, D^4_4. 0,7953. D^{15}_{15}. 0,7867. Magnetische Rotation: Mol.-Rot. = 8,749. Mol.-Refr.: 60,565 für H. (t = 16,1°). Dispersion $H_\alpha - H_\gamma$ = 2,050. — *Dihydroisolaurolen*, D^4_4. 0,7847. D^{15}_{15}. 0,7762. Magnetische Rotation: Mol.-Rot.: 8,249. Mol.-Refr.: 61,078 für H. (t = 16,2°). Dispersion $H_\alpha - H_\gamma$ = 1,737.

Die Unters. des *Laurolens* ergab keine bestimmten Anhaltspunkte für dessen Konstitution. Die Angabe Aschans, daß dasselbe genau 2 Atome Brom absorbiere, wurde nicht bestätigt gefunden. — *Isolaurolen* (I.) (Kp_{748}. 108—108,2°) absorbierte dagegen genau 2 Atome Brom ohne HBr-Entw. Das entstehende *Dibromid* (*2,3-Dibrom-1,1,2-trimethylcyklopentan*), $C_8H_{14}Br_2$, kristallisiert aus Methylalkohol und bildet eine kampferartige M.; sll. in allen organischen Lösungsmitteln, F. 80—85°. Mit rauchender HJ-S. bei 120—125° entsteht das *Hydrojodid*. Farbloses Öl. Kp_{22}. 101,5°. 36 g des Hydrojodids in 192 ccm 90%ig. A. mit 72 g Zn-Staub gekocht, ergaben *Dihydroisolaurolen* (II.). Farblose Fl. Kp_{750}. 113—113,5°. Liefert bei der Oxydation mit verd. HNO_3 *α,α-Dimethylglutarsäure*. Beim Erhitzen mit Diäthylamin gibt das Hydrojodid Isolaurolen zurück. (J. Chem. Soc. London **89**. 26—46. Januar. London. Pharmaceut. Soc. Research Lab.) Posner.

E. E. Blaise, *Bemerkungen zu den beiden Abhandlungen von F. B. Ahrens und A. Stapler.* (*Die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Dihalogenide*). (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1296. 3259; C. **1905**. I. 1366. II. 1523.) Vf. weist zunächst darauf hin, daß Verbb. von Ä. mit Organomagnesiumverbb., $MgBr_2$, MgJ_2 und $CaBr_2$ längst bekannt und u. a. auch von ihm (C. r. d. l'Acad. des sciences

jodid nicht die Formel $(C_2H_5)_2O(J)\cdot MgJ$, sondern die folgende: $(C_2H_5)_2O(J)\cdot Mg\cdot(J)O(C_2H_5)_2$ besitzt. Im Anschluſs an diese Berichtigungen führt Vf. aus, daſs das Prod. der Einw. von Benzaldehyd auf die Verb. $(C_2H_5)_2O(Br)\cdot Mg\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, welchem AHRENS u. STABLER die Formel $(C_2H_5)_2O(Br)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot Mg\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ zuerteilen, keine einheitliche Verb. sei, vielmehr eine gewisse Menge einer Verb. von Benzaldehyd und Magnesiumätherbromid enthalten dürfte, bei deren Zers. durch W. Ä. und Benzaldehyd in n. Weise regeneriert würden. — Zu einer Abhandlung von TSCHELINZEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 4534; C. **1905**. I. 146) schlieſslich bemerkt Vf. daſs die durch Einw. von Jodalkylen auf Mg in Ggw. von Dimethylanilin entstehenden Verbb. nur die Konstitution $(C_6H_5)(CH_3)_2N(J)\cdot MgR$, nicht aber die von TSCHELINZEW angenommene $(C_6H_5)(CH_3)_2N(R)\cdot MgJ$ besitzen könnten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **35**. 90—94. 5/2.) DÜSTERBEHN.

A. Windaus, *Notizen über Cholesterin.* (V. Mitteilung; Fortsetz. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4753; C. **1905**. I. 345.) Das dem Cholesterin entsprechende Keton, das *Cholestenon*, ist von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3099; C. **1904**, II. 1534) durch Erhitzen von Cholesterin mit CuO auf 280 bis 300° gewonnen worden; ein Beweis, daſs trotz der Gewaltsamkeit dieser Rk. keine Umlagerung des Cholesterin-Moleküls stattgefunden hat, läſst sich nun darin erblicken, daſs Vff. die gleiche Substanz unter folgenden, weit milderen Bedingungen ebenfalls erhalten haben: Fügt man eine Auflösung von Br in Eg. zu einer äther. Cholesterinlsg., so scheiden sich lange Nadeln von *Cholesterindibromid* ab, und zwar so leicht und vollständig, daſs diese Rk. zum *Nachweis von Cholesterin* verwertbar ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, daſs auch einige Cholesterinderivate, z. B. *Cholesterylacetat* und *-chlorid*, sich ganz ähnlich verhalten, während *Phytosterin* die Rk. nicht gibt. — Die Oxydation des Dibromids zum *Dibromcholestenon* gelingt gleich gut mit CrO_3 in Eg. bei 70°, wie mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ in der Kälte; will man direkt zum *Cholestenon*, $C_{27}H_{42}O$ bezw. $C_{27}H_{44}O$, gelangen, so verfährt man am besten wie folgt: 30 g Dibromcholesterin in 300 ccm Bzl. werden mit 500 ccm 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. und 100 ccm 20%ig. H_2SO_4 5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt; dann wird das MnO_2 durch SO_2 in Lsg. gebracht, die Bzl.-Schicht abgehoben, mit 150 ccm Eg. + 10 g Zinkstaub vermischt, das Bzl. abdest., der Rückstand mit 10 ccm W. versetzt und die essigsaure Fl. noch eine Stunde gekocht. Dem durch W. fällbaren Prod. sind dann nur kleine Mengen durch verd. KOH entfernbarer saurer Substanzen, sowie in sd. A. unl. Kw-Stoffe (vgl. weiter unten) beigemengt; nach Abscheidung derselben wird mehrmals aus Bzl. umkristallisiert, worauf das Cholestenon den richtigen F. 81—82° zeigt. — Charakteristisch ist das in A. wl. *Semicarbazon* $C_{28}H_{45}(H_{47})ON_3$.

Während Cholesterin von CrO_3-Lsg. schon in der Kälte leicht in Oxycholestenon umgewandelt wird, ist das neue Keton unter diesen Bedingungen völlig beständig; gegen 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. ist Cholestenon dagegen wesentlich empfindlicher als Cholesterin. — Starke HNO_3 färbt Cholestenon rosenrot; beim 15 Min. langen Kochen mit Eg. + HNO_3 entsteht ein *Dinitronitrosoderivat* $C_{27}H_{41}N_3O_6$ zu etwa 12% der Theorie; Blättchen aus Aceton; F. 194—195° unter Zers.; swl. in A., Eg.; ll. in Aceton, Bzl. Chlf.; höchst wahrscheinlich identisch mit dem *„Trinitrocholesterilen"* von LATSCHINOFF. — Nach DIELS und ABDERHALDEN ist das Cholestenon ein α,β-ungesättigtes Keton; gegen diese Auffassung sprechen jedoch die folgenden Gründe: Es gelang nicht, nach den Verff. von BLAISE (C. r. d. l'Acad. des sciences

536; C. **1904**. I. 1066) die Doppelbindung in eine andere, d. h. die β,γ-Stellung rschieben; weder beim Erhitzen mit 3%ig. alkoh. HCl, noch mit 10%ig. alkoh. oder Diäthylamin (bei 160°) trat eine Veränderung ein; mit *Piperidin* bildete bei 4stdg. Erhitzen auf 210—220° unter Austritt eines Moleküls H_2O eine *ndung* $C_{33}H_{51}(H_{32})N$; Kristalle aus Bzl. + Methylalkohol; F. 159°. — Bei der ction mit 4%ig. Na-Amalgam in A., der durch Zusatz von Eg. stets schwach erhalten wurde, entstand ein *Pinakon* $C_{54}H_{88}O_2$ oder $C_{54}H_{90}O_2$ zu 70% der ie; Nadeln aus Bzl. + A.; F. 221° nach vorangehendem Sintern; swl. in AA., Aceton; ll. in Chlf., Bzl.; verhält sich gegen Br ungesättigt; bildet weder ein rlhydrazon noch ein Oxim. — Auch diese Beobachtungen sprechen dagegen, Cholestenon α,β-ungesättigt ist, denn nach HARRIES (LIEBIGs Ann. **330**. 213; **04**. I. 943) geben Ketone dieser Art bei der Reduktion in mehr oder weniger n Prozentsatz dimolekulare gesättigte Diketone. — Bei dem Vers., in dem on durch Kochen der Chlf.-Lsg. mit Acetanhydrid Hydroxylgruppen nachsen, entstand unter W.-Abspaltung ein *Kw-Stoff* $C_{54}H_{92}$ oder $C_{54}H_{96}$, der sich beim Reduzieren des Cholestenons mit Zinkstaub und alkoh. HCl bildete und sch ist mit dem bei der Darst. des Cholestenons aus der Dibromverb. auf den Nebenprod. Kristallmasse; wl. in h. Chlf.; leichter in Xylol und CCl_4, fast unl.; sintert oberhalb 300° zusammen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 518 3. 10/2. [29/1]. Freiburg i. B. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab.) STELZNER.

. **Galimard** u. **E. Verdier**, *Über die Gegenwart von Arsen in den sogenannten Glycerinen*. Die als rein bezeichneten Glycerine enthalten allgemein Spuren As in einer Form, die im MARSHschen App. direkt nicht nachweisbar ist. Erman jedoch ein solches Glycerin, nachdem es mit dem doppelten Volum H_2SO_4 verd. ist, 10 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden und prüft es nach Erkalten im MARSHschen App., so erhält man eine positive As-Rk. Wahrlich befindet sich dieses As im Glycerin in der Form eines Arsenigsäureesters. harm. Chim. [6] **23**. 183—84. 16/2. Lyon.) DÜSTERBEHN.

H. Euler, *Die Aldehyde als Säuren*. Wie Acetaldehyd (*K.* bei 0° 1×10^{-14}) auch die anderen Aldehyde ausgesprochene SS. Aus den Gefrierpunktsdrigungen von gleich konz. Lsgg. von *Acetaldehyd* u. NaOH u. der Differenz Gefrierpunktserniedrigung der gemischten Lsg. gegen die Summe der Einzelfolgt *K.* bei 0° zu $0{,}8 \times 10^{-14}$. Vers. und Polymerisation des Aldehyds dabei nicht statt. Aus Leitvermögensmessung u. Berechnung des Hydrolysefolgt *K.* bei 1° zu $0{,}5 \times 10^{-14}$. Mit Ammoniak bilden die Komplexe kein ciiertes Salz.

Aus Leitfähigkeitsmessungen von Ammoniak- und Ammoniak-Chloralhydrat. folgt *K.* für Chloralhydrat bei 18° zu 1×10^{-11}. Durch Vergleich der Leitögen von gleich konz. Lsgg. der Ammoniumsalze der schwachen SS.: Borsäure, ol und Chloralhydrat ergibt sich K_{18}. zu $0{,}8 \times 10^{-11}$. *Furfurol* bildet kaum *K.* muß etwa $^1/_{100}$ des Wertes für Acetaldehyd sein. Lsgg. von Glucose aOH zeigen eine kleinere Gefrierpunktserniedrigung, als die Summe der Einzelbeträgt. Daß Gefrierpunktserniedrigung reiner Glucoselsgg. sowie ihr Leitögen keine Dissociation anzeigt, steht mit der sehr kleinen *K.* ($3{,}6 \times 10^{-13}$) ester Übereinstimmung. Die häufig beobachtete Abnahme der normalen Ro (nicht Multirotation) von Glucoselsgg. bei Alkalihydroxydzusatz weist ebenauf Salzbildung hin. Vf. gibt dafür neue Belege. Doch ist der Unterschied ering, um Werte für *K.* aus der Drehung zu berechnen. Zum Schluß stellt lie bisher an Aldehyden beobachteten Werte von *K.* bei 0° zusammen. Chloralat 4×10^{-12}, d-Fruktose $3{,}6 \times 10^{-13}$, d-Glucose $1{,}8 \times 10^{-13}$, Formaldehyd

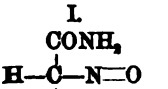
$1{,}4 \times 10^{-14}$, Acetaldehyd $0{,}7 \times 10^{-14}$, Furfurol $< 1 \times 10^{-16}$. (Ber. Dtsch. Ges. **39**. 344—50. 10/2. [20/1.] Stockholm. Högskola.) W. A. Roth-Berlin.

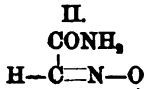
Florian Ratz, *Über Nitroacetamid.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 25; C. **1904**. I. 1552; II. 1109.) Da sich für das Nitroacetamid die Konstitution $CH_2 \cdot CONH_2$ auf synthetischem Weg (Einw. von NH_3 auf den Nitroessigester u. Bromessigester u. $AgNO_2$, von Bromacetamid auf $AgNO_2$, Oxydation von Isonitrosoacetamid) nicht ermitteln läßt, studierte Vf. die Derivate dieser Verb. und sieht in der Alkylierung eine wichtige Stütze der bisherigen Anschauung. Bei der Einw. von Jodalkylen auf das Ag-Salz des Nitroacetamids entstehen Derivate, die kein gegen Br austauschbares H-Atom enthalten und durch intramolekulare Oxydation in Aldehyde und zwei isomere, ein Atom O weniger als das Nitrosogruppe enthaltende Körper, wahrscheinlich Syn- und Antinitrosoacetamid, übergehen. Teilhaft dargestellt wird Nitroacetamid aus dem von BOUVEAULT u. WEHRY durch Einw. eines Gemisches von absol. HNO_3 und Essigsäureanhydrid auf Acetamid und Essigsäureanhydrid erhaltenen Nitroester mit NH_3.

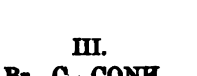
Behandelt man den Nitroester in absol. alkoh. Lsg. mit k. alkoh. NH_3, so entsteht sein NH_4-Salz, $NH_4 \cdot C_4H_6O_4N$; feine, weiße Nädelchen (aus NH_3-haltigem A.). Bei längerem Stehen mit überschüssigem wss. oder alkoh. NH_3, oder kurzem Erhitzen auf ca. 100° entsteht *Nitroacetamid.* — Analog erhält man alkylierte Amide durch 2—3stdg. Erhitzen des Esters mit wss. Aminlagg. auf 100°. *Methylamin-salz des Nitroacetmethylamids*, $C_4H_{11}O_3N_3$, Kristalle (aus Chlf.), schm. unter 120° unter schwacher Zers.; sll. in W., ll. in A. und Methylalkohol, wenig in Aceton, wl. in k. Chlf., Ä. und Bzl. — Zur Alkylierung schüttelt man die Verb. des Nitroacetamids in reinem Aceton bei ca. 5° längere Zeit mit. Nebenbei bildet sich Nitroacetamid zurück; ferner entsteht ein gelblicher, sehr zersetzlicher Körper. — *Äthylderivat des Nitroacetamids*, $C_4H_8O_3N_2$, weiße Nadeln (aus Aceton), sll. in Methylalkohol, Essigester und Aceton, 38 Tln. absol. A. bei 17°, in 120 Tln. bei —5°; schwerer l. in k. W., noch weniger in Bzl. und Ä. F. 114° unter Zersetzung. Reist zum Niesen. — *Propylderivat* $C_5H_{10}O_3N_2$ (C_3H_7); weiße Nadeln (aus h. A.), zers. sich bei 107°; ll. in Aceton, l. in Methylalkohol und Chlf., wl. in k. W. und Ä., swl. in Bzl., unl. in PAe. *Isoamylderivat*, $C_7H_{14}O_3N_2$ (C_5H_{11}); weiße, fettglänzende Schuppen (aus Ä.), F. bis 101° unter schwacher Zers.; ll. in Aceton, Methylalkohol, A., Chlf., sll. in Ä. und Bzl., etwas l. in h. Lg., fast unl. in k. W.

Bei längerem Erhitzen konz. Lagg. von Alkylnitroacetamiden in W., A., Aceton, oder anderen indifferenten Lösungsmitteln erfolgt Zers. nach der Gleichung $C_2H_3O_3N_2 \cdot C_nH_{2n+1} = C_2H_4O_2N_2 + C_nH_{2n}O$; es entsteht der betreffende *Aldehyd* und ein Gemisch von zwei isomeren Oximen, einer *α*- u. einer *β*-Modifikation, die durch fraktionierte Kristallisation aus A. und Essigester zu trennen sind. Das *α-Oxim* aus Äthylnitroacetamid, $C_4H_6O_3N_2 = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ HC{=}NOH \end{matrix}$, bildet sich aus *Isonitrosoessigester* u. alkoh. NH_3 bei 65—70°, sowie aus dem Ag-Salz des Oxims (s. u.) mit verd. HCl; fast weiße Nädelchen (aus Essigester oder Aceton), sll. in Methylalkohol, A., schwerer in Essigester und Aceton, wl. in Ä., Chlf. etc., zers. sich bei 129° unter Gasentw. und Dunkelfärbung. Die wss. Lsg. ist schwach sauer und gibt in konz. Zustand mit $AgNO_3$ eine *Doppelverb.* $C_2H_4O_2N_2 \cdot AgNO_3$; feine, weiße Nadeln. Um zu echten Salzen zu gelangen, setzt man der wss. Lsg. die äquivalente Menge Alkali oder NH_3 zu. Die Alkalisalze entstehen aus der absol. alkoh. Lsg. mit Alkoholaten; feine, weiße, kristallinische Ndd. $Ag \cdot C_2H_3O_2N_2$, anfänglich schwach gelblicher, amorpher Nd., dann mkr.

CO_2. Verd. Alkalien bewirken langsamer Spaltung. Mit konz. HCl bei 100° entsteht CO_2, NH_2, Hydroxylamin und Formaldehyd. — Alkylderivate des α-Oxims erhält man aus dem Ag-Salz mit Jodalkylen in absol. Methylalkohol oder A. *Methyläther*, $C_3H_6O_3N_2(CH_3)$, F. 137,5—138,5°. *Äthyläther*, $C_3H_6O_3N_2(C_2H_5)$, F. 125—125,5°. *Propyläther*, $C_3H_6O_3N_2(C_3H_7)$, F. 99,5°. *Amyläther*, $C_3H_6O_3N_2(C_5H_{11})$, F. 96°. — Methyl-, Äthyl- und Propylderivat bilden glänzende Nadeln, das Amylderivat fettglänzende Schuppen. Die Löslichkeit in W. nimmt vom Methyl- zum Amylderivat stark ab, in Essigester, A., Chlf., Ä. und Bzl. zu. In Aceton und Methylalkohol sind alle all., in Lg. die ersten Glieder nicht, das Amylderivat in der Wärme wl. — Gegen saure, und namentlich gegen alkal. Verseifung des Amidstickstoffs sind die Alkyläther viel widerstandsfähiger als das freie Oxim. — Das *β-Oxim*, $C_3H_4O_3N_2$, bildet dichte, halbkugelige Drusen, F. 119—120° unter Bräunung und Zers., gut l. in W. und Methylalkohol, weniger l. in A., swl. oder unl. in den anderen Lösungsmitteln. Die Verseifung mit verd. KOH erfolgt langsamer als bei der α-Verb. Die wss. Lsg., die mit $AgNO_3$ keine wl. Doppelverb. liefert, färbt sich mit Alkali gelb und gibt dann mit $AgNO_3$ eine gelbe, explosive Ag-Verb., $Ag_4 \cdot C_4H_6O_5N_4$ (?), die wahrscheinlich durch Zusammentritt zweier Oximmoleküle unter Wasseraufnahme entsteht. — Durch Oxydation der beiden Oxime mit $KMnO_4$ in wss. H_2SO_4 bildet sich keine Nitro- oder Isonitrogruppe aus, sondern beide liefern unter H-Verlust anscheinend dieselbe komplexe *Verb.*, $(C_3H_3O_3N_2)_n$, wahrscheinlich = I oder II; das Oxydationsprod. bildet ein weifses, feines, mikrokristallinisches Pulver, unl. in W. und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; zers. sich bei 118—122°. Es ist wiederstandsfähig gegen W. und SS., ll. in Alkalien und fällt aus der alkal. Lsg. durch SS. nicht wieder aus. Mit Phenol u. H_2SO_4 gibt es, im Gegensatz zu den beiden Oximen, die Nitrosork.

I. 

II. 

III. 

IV.

Bei der Wasserdampfdest. der Alkylderivate des Nitroacetamids mit KOH wirkt letzteres nicht nur verseifend auf die $CONH_2$-Gruppe und hydrolytisch abspaltend auf das Alkyl, sondern auch umlagernd, vielleicht unter Ringschluſs; die in indifferenten Lösungsmitteln beobachtete Autoreduktion tritt nur in untergeordnetem Maſs zu Beginn der Spaltung ein. — Mit Br liefern die Alkylderivate in wss. Suspension Monobromverbb. Das Äthylderivat gibt die *Verb.* $C_4H_7O_5N_2Br$ = III, weifses Pulver, ll. in Chlf., Aceton, l. in Methylalkohol und A., wl. in W., swl. in Ä. und u. Bzl. F. 87—88° unter heftiger Zers.; zers. sich schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Aufbewahren. Die entsprechende Methylverb. ist beständiger. — Das Verhalten bei der Oxydation und der Mangel saurer Eigenschaften widersprechen der Annahme, daſs die Alkylderivate echte Nitrokörper der Formel $CONH_2 \cdot CHNO_2 \cdot C_nH_{2n+1}$ seien; wahrscheinlich sind sie wie IV konstituiert. Diskussion über den Verlauf der Alkylierung (teilweise Rückbildung von Nitroacetamid) vgl. Original.

Monobromnitroacetamid, $C_3H_3O_3N_2Br$; das K-Salz entsteht aus 1 Mol. Dibromnitroacetamid, $^1/_2$ Mol. As_2O_3 und 2 Mol. KOH in konz. A.; Kristalle (aus h. Bzl.), F. 79°; l. in den meisten Lösungsmitteln. Gibt in alkoh. Lsg. mit *Monobromnitromalonamid Nitromalonamid* und *Dibromnitroacetamid*, $K \cdot C_3H_2O_5N_2Br$, ist in wss.

Lsg. nicht gelb gefärbt. Pb-Salz: Schwach gelblichweiſse Nadeln. Ag-Sa[illegible] Nadeln. — Aus dem NH_4-Salz des Nitroacetamids u. Formaldehyd, wahrsch[illegible] aus je 3 Mol. der beiden unter Ringschluſs, entsteht die *Verb.* ($C_3H_5O_2N_{2,4}$ [illegible] Pulver, l. in ca. 770 Tln. k. W., unl. in organischen Lösungsmitteln; [illegible] SS., l. in verd. Alkalien und NH_3, und aus diesen Lsgg. durch SS. wieder [illegible] Die Hälfte des N ist als NH_3 abspaltbar. Silberverb.: weiſser, amorpher N[illegible] sich nach kurzer Zeit. Pb- und Hg-Verb.: weiſse, amorphe Ndd. Die [illegible] ist ein grünlicher, die Fe-Verb. ein rotbrauer, amorpher Nd. (Monatshefte [illegible] **26**. 1487—1531. 30/12. [13/7.*] 1905. Graz. Chem. Univ.-Inst.) [illegible]

F. Krafft, *Über die Bedeutung des Wassers für die Bildung kolloidal[illegible] körper aus Seifen.* (Vergl. Ztschr. f. physiol. Ch. **35**. 364; C. **1902**. II. [illegible] Vf. betont zunächst die Bedeutung, die das W. als chemisches Agens be[illegible] führung der festen kristallisierten Seifen (wie Na- oder Kaliumpalmitat [illegible] -stearat) sowohl in kolloidale Lsgg. wie auch in membranöse Quellungskörper [illegible] indem es deren hydrolytische Spaltung in freie S. u. freie Base bewirkt. [illegible] Temperatur, die für die Seifen der höheren Fettsäuren nahezu mit den [illegible] letzteren selbst zusammenfällt. — Die Empfindlichkeit quellbarer Alkali- u. [illegible] aminseifen gegen verunreinigtes W. ist überaus groſs. Ölsaures Heptyla[illegible] mit destilliertem W. schon bei tiefen Temperaturen, erukasaures Heptyla[illegible] von Zimmertemperatur an, groſse Quellungskörper gaben, lieferten die Ersch[illegible] nicht mehr, als dem W. 0,1% Kalk, $CaCl_2$, $BaCl_2$ oder $CuCl_2$ zugesetzt [illegible] waren (vgl. M. Russo, Diss. **1904**). Die Verss. ergaben, daſs die an und [illegible] kaum l. Heptylaminseifen umso leichter und schöner kolloidale Quellung[illegible] geben, je reiner das W. ist, mit dem sie zusammengebracht werden. — [illegible] Rubidium- und Cäsiumseifen geben, wie reine Kaliumseifen, mit destillier[illegible] nur schwer Quellungskörper von groſser Unbeständigkeit; B. von Myelinform[illegible] sich jedoch erzielen, sobald man dem W. von vornherein einige % Rb- [illegible] Carbonat zugab. So lieferte Cäsiumstearat bei 63°, Rubidiumerukat bei 25° [illegible] artige Quellungsformen, entsprechend der oben erwähnten Gesetzmäſsigkeit. — Löslichkeit dieser Seifen in Wasser ist sehr groſs; so kann man mit den [illegible] des Rb und des Cs, wenn reines W. verwendet wird, bei 50—55° klare 30[illegible] kolloidaler Natur herstellen, die den Kp. des zu ihrer Herst. verwendeten [illegible] um wenige Tausendstel Grade erhöhten. Durch Siedeverss. mit der Lsg. [illegible] A. wird jedoch das Mol.-Gew. aller Rb- und Cs-Seifen n. gefunden. — [illegible] weiteren Betrachtungen bezüglich im W. vorhandener kleinster Wirbelbewe[illegible] cf. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 5—14. 10/2. 1906. [30/12. 1905.] Heid[illegible] Lab. des Prof. F. Krafft.) [illegible]

Ch. Moureu und **I. Lazennec**, *Kondensation der Acetylennitrile mit den [illegible] holen. Allgemeine Methode zur Synthese der β-substituierten, β-oxyalkylierten [illegible] nitrile.* Bringt man ein Acetylennitril, R·C:C·CN, in alkoh. Lsg. mit Na[illegible] methylat oder -äthylat zusammen, so bildet sich ein Gemisch von wechs[illegible] Mengen des β-Oxyalkyläthylennitrils und des β-Diacetalnitrils, infolge [illegible] lagerung von 1 und 2 Mol. des betreffenden Alkohols an die Acetylenbin[illegible] Dieses Gemisch läſst sich durch Fraktionieren nur auſserordentlich schwer [illegible] Verwendet man aber anstatt Natriumalkoholat auf 1 Mol. Nitril 2 Mol. KOH [illegible] in 10—15 Tln. A., so entstehen ausschlieſslich die β-oxyalkylierten Äthylen[illegible] von denen folgende dargestellt wurden: *β-Amyl-β-methoxyakrylsäurenitril* [illegible] $(OCH_3)C:CH\cdot CN$, Kp_{15}. 125—131°, *β-Amyl-β-äthoxyakrylsäurenitril*, $(C_5H_{11})(OC_2H_5)$ [illegible] $CH\cdot CN$, Kp_{11}. 134—135°, *β-Hexyl-β-methoxyakrylsäurenitril*, $(C_6H_{13})(OCH_3)C$ [illegible] CN, Kp_{14}. 138—142°, *β-Hexyl-β-äthoxyakrylsäurenitril*, $(C_6H_{13})(OC_2H_5)C:CH$ [illegible]

173°, *β-Phenyl-β-propoxyakrylsäurenitril*, $(C_6H_5)(OC_3H_7)C:CH\cdot CN$, Kp_{22}. 184—190°.

Möglich ist, daſs diese Verbb. Gemische von 2 Stereoisomeren sind. — Die aromatischen Oxyalkylnitrile zerfallen bei der Einw. von 1%ig. H_2SO_4 in *Cyanacetophenon* und A.:

$$(C_6H_5)(OC_2H_5)C:CH\cdot CN + H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN + C_2H_5OH.$$

Die Hydrolyse der aliphatischen Nitrile geht weit schwerer vor sich. Amyläthoxyakrylsäurenitril wird von 10%ig. H_2SO_4 kaum, von 20%ig. H_2SO_4 sehr langsam angegriffen, durch sd. 50%ig. H_2SO_4 innerhalb 3 Stdn. völlig gespalten:

$$(C_5H_{11})(OC_2H_5)C:CH\cdot CN + 3H_2O = C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_5OH + NH_3 + CO_2.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 338—40. [5/2.*].) DÜSTERBEHN.

O. Piloty und **J. Neresheimer**: *Über Amino- und Diazomalonsäureester*. Im Anschluſs an die Unterss. PILOTYS (LIEBIGS Ann. **333**. 22. 71; C. **1904**. II. 768, 826) über Murexid und Uramil wollten die Vff. feststellen, ob der *Aminomalonsäureäthylester* zu ähnlichen Umsetzungen befähigt ist, wie das Uramil. Das *Chlorhydrat*, $HCl\cdot NH_2\cdot CH(COOC_2H_5)_2$, läſst sich durch Suspendieren von feingepulvertem aminomalonsaurem Na in dem 6—8fachen Gewicht absol. A. u. Sättigen mit HCl-Gas gewinnen; vorteilhafter ist es jedoch, rohen Isonitrosomalonester (BOUVEAULT, WAHL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 960; C. **1903**. II. 658) in Ä. zu lösen, Al-Gries hinzuzufügen und dann unter starker Kühlung innerhalb ca. 4 Stdn. die nötige Menge W. zutropfen zu lassen. Die Hauptmenge des gesuchten Prod. bleibt hierbei im Al_2O_3-Schlamm zurück, der mehrfach mit Ä. ausgekocht werden muſs. Schlieſslich werden die äthh. Lsgg. mit HCl-Gas gefällt und der Nd. aus Aceton oder k. A. + Ä. umkristallisiert. Sehr feine Nadeln; F. 162° unter Zers.; sll. in W., A.; wl. in k. Aceton, unl. in Ä. — *Aminomalonsäuremethylesterchlorhydrat*, $C_5H_{10}O_4NCl$, aus Isonitrosomalonsäuremethylester; häufig zu Zwillingen verwachsene, rautenförmige Blättchen aus Methylalkohol + Ä.; F. 159° unter Zers.; sll. in W., w. Methylalkohl, unl. in Ä.; in k. A. viel schwerer l. als das Äthylestersalz. — Mit k. wss., MH_3 gehen die beiden Chlorhydrate nahezu quantitativ in das von CONRAD und GUTZEIT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 607) nur kurz beschriebene *Aminomalonamid*, $NH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)_2$, über; konzentrisch gruppierte Nädelchen aus W. oder verd. A.; bräunt sich bei 185—186°, schm. bei 192° unter Zers. — Behandelt man eine konz. wss. Lsg. des Aminomalonesterchlorhydrats mit Na-Nitrit und gibt unter sehr starker Kühlung verd. H_2SO_4 hinzu, so erhält man bei sofortiger Extraktion mit Ä. eine intensiv gelbe, dickfl., sehr zers. M., die sich vom *Diazoessigester*, der hier gleichfalls hätte entstehen können, in folgenden Punkten unterscheidet u. deshalb wenigstens zum gröſsten Teil aus dem erwarteten *Diazomalonsäureester* bestehen dürfte: Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zerfällt das Präparat explosionsartig, wobei sich neben Stickstoff groſse Mengen von Kohlensäure entwickeln; alkoh. oder äther. Jodlsg., welche den Diazoessigester unter Aufschäumen fast momentan in Dijodessigester überführt, wirkt nur äuſserst langsam ein; konz. wss. Ammoniak, das Diazoessigester kaum angreift, verändert die neue Verb. dagegen schon innerhalb weniger Stunden vollständig unter Abscheidung einer kristallinischen, farblosen und einer gelbbraunen, amorphen Substanz, wobei sich die Lsg. dunkelgelb färbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 514—17. 10/2. [29/1]. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

Julius Tafel u. **Bruno Emmert**, *Zur Kenntnis der elektrolytischen Reduktion*

des Succinimids. Succinimid bildet in Bezug auf den Einfluſs des Kathodenmaterials auf die Reduktion ein Gegenstück zum Kaffeïn (Z. f. physik. Ch. **50**. 713; C. **1905**. I. 791). Die Reduktion geht fast vollständig nach der Gleichung:

$$\text{Succinimid} + 4H^{\cdot} = \text{Pyrrolidon} + H_2O$$

vor sich. Nur Metalle mit höchster Überspannung (Hg, Cd und Pb, sofern es sich nicht im „Depressionszustande" befindet) reduzieren Succinimid. Pb hat eine spezifisch begünstigende Wrkg., die am Pb-Schwamm besonders deutlich ist. Während der Elektrolyse findet eine Selbstpräparierung der Pb-Kathode statt, so daſs sich die Reduktionskraft steigert. Die reduzierende Kraft steigt mit der Konzentration der H_2SO_4, bis diese 65%ig wird, und fällt dann stark. Beim Kaffeïn steigt der Nutzeffekt der Reduktion bis zur 30%ig. S., um dann wieder abzusinken. Eine mit lockerem Pb-Schwamm bedeckte Pb- oder sogar Sn-Elektrode reduziert stärker als eine glatte Pb-Kathode. Da Sn die H_2-Entw., Pb-Schwamm den Reduktionsvorgang beschleunigt, kann die Reduktion bei verhältnismäſsig sehr tiefem Kathodenpotential stattfinden. Die Beziehungen zwischen Kathodenpotential und Nutzeffekt der Reduktion sind sehr komplisiert, weil der reduzierende und der reduzierte Körper das Kathodenpotential bei der Elektrolyse reiner verd. H_2SO_4 (das „Säurepotential") erhöht. Pyrrolidonzusatz zu der Kaffeïn-H_2SO_4-Lsg. erhöht die Stromausbeute der Kaffeïnreduktion nicht, im Gegenteil. Pb-Schwamm + H_2SO_4 reduzieren Succinimid beim bloſsen Schütteln nicht. Es scheint sich also um eine katalytische Beschleunigung der elektrischen Reduktion zu handeln.

Die zeitlichen Änderungen der reduzierenden Kraft einer rauhen Pb-Kathode sind namentlich in konzentrierteren Schwefelsäuren recht erheblich. Während beim Succinimid eine Bleischwammkathode weit stärker reduziert als eine präparierte, rauhe oder glatte Pb-Kathode, ist bei Kaffeïn das Umgekehrte der Fall.

Die Herst. der Bleischwammkathoden (durch kathodische Reduktion von PbO_2, das auf eine rauhe Pb-Elektrode gebracht ist) wird genau beschrieben. Auf die Präparation des PbO_2 kommt viel an. Die Schwammschicht kann dünn sein. An polierten Pb-Kathoden ist der Potentialverlauf einfacher als an rauhen. An rauhen und glatten Kathoden erhöht Succinimid das Potential dauernd, an Bleischwammkathoden erfolgt erst ein Absturz, dann ein deutlicher Anstieg. Präparierung der Kathode und Erhöhung der Konzentration der S. zeigen die gleiche Einw. auf den Verlauf des Potentials. Eine reine Sn-Kathode reduziert Succinimid nicht. (Z. f. physik. Ch. **54**. 433—50. 30/1. 1906. [14/9. 1905.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

W. A. Roth-Berlin.

Julius Tafel, *Kathodenpotential und elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung.* Zusammenfassendes und erweiterndes Referat über die in den letzten Jahren (1900, 1905 und 1906; s. vorst. Referat) publisierten Unterss. Bei schwer reduzierbaren Verbb. wie *Strychnin* und *Kaffeïn* ist der Nutzeffekt der Reduktion ein Maſs für die Reduzierbarkeit. Die Elektroreduktion erlaubt eine bequeme Verfolgung des Vorganges in seiner Abhängigkeit von Zeit, Säurekonzentration, Stromstärke, Spannung und Elektrodenmaterial. Die reduzierende Kraft ist (Nutzeffekt) : (Konzentration der zu reduzierenden Substanz). Zwischen der Schädlichkeit der Metalle als Verunreinigungen der Pb-Kathoden und dem Werte der „Überspannung" ergibt sich ein deutlicher Parallelismus. Vf. beschreibt an der Hand seiner Theorie den Mechanismus der Reduktion. Die Geschwindigkeit der B. von H_2 aus entladenen H-Ionen und die Geschwindigkeit der reduzierenden Wrkg. der entladenen H-Ionen ist von der gleichen Gröſsenordnung. Die Existenz der kathodischen Überspannung wird auf die Verschiedenheit in der B. von H_2-Gas zurückgeführt. Kathodenmaterialien mit kleinster Überspannung beschleunigen die H_2-B. am stärksten; das Metall kann aber auch eine beschleunigende Wrkg. auf die

losen Zustand beziehen, kommen für die Verss. des Vfs. wenig in Betracht, so daſs sie neu bestimmt werden mußten. Das Kathodenpotential ist am Hg und Pt am wenigsten labil. Die Befunde an Hg werden rekapituliert, ebenso die an Pb. Es ist fraglich, ob die mit der Präparierung verbundene Auflockerung des Pb die oft beobachtete Herabsetzung des Potentials hervorbringt, da die präparierten Elektroden gegen Pt weit empfindlicher sind als kompakte. Die Depression beruht nicht einfach auf der Umwandlung der Kathode aus beliebigem Material in eine „Platinkathode", sondern auf einer chemischen Veränderung der Oberfläche der polarisierten Kathode, die durch Pt katalytisch beeinfluſst wird. Kathodenvorgang und Pt wirken auf die Änderung in entgegengesetztem Sinne. Vielleicht handelt es sich um die Rückverwandlung eines erst durch die Polarisation gebildeten Hydrürs. So soll z. B. Kadmiumhydrür die B. von gasförmigem H_2 nicht katalytisch beschleunigen (hohes Kathodenpotential); Pt zerstört das Hydrür; dadurch wird das Kathodenpotential herabgesetzt. Bei dem weichen Pb wandert das niedergeschlagene Pt unter der Wrkg. des Stromes in das Innere der Kathode und wird wirkungslos. Anodische Präparierung bringt das Pt wieder an die Oberfläche und macht es wirksam. Bei härterem Metall spielt sich derselbe Vorgang, aber weniger deutlich, ab. Bei der zeitlichen Veränderung des Kathodenmaterials ist das Polarisationsmaximum die für das Metall charakteristische Zahl.

Bei der Reduktion des Kaffeïns tritt der katalytische Einfluſs des Kathodenmaterials auf die Reduktion gegen den Einfluſs auf die Wasserstoffbildung ganz zurück; anders beim Succinimid (s. vorst. Ref.). Bei Kaffeïn an Hg-Elektroden stellt sich das Kathodenpotential stets so ein, als ob nur die elektrolytische H_2-Entw. stattfände und das Kaffeïn und der zu seiner Reduktion verbrauchte Stromanteil ohne Einfluſs auf die Potentialhöhe wäre. Unter diesen Umständen ist bei gleichbleibender Stromstärke und wechselnder Kaffeïnkonzentration das Kathodenpotential eine logarithmische Funktion des zur Reduktion verbrauchten Stromanteiles; bekanntlich ist das Kathodenpotential in der gleichen logarithmischen Art von der Stromdichte abhängig. Die Übereinstimmung ist rein formal. Wasserstoffentw. und Reduktionsvorgang beeinflussen das Potential der Kathode vollkommen gleichwertig. Daneben wird die Diffusion im Elektrolyten noch von Einfluſs auf die Beziehungen zwischen Stromdichte und Potential sein. (Z. f. Elektroch. **12**. 112—22. 16/2. [20/1.] Würzburg.) W. A. Roth-Berlin.

Emil Fischer u. Wilhelm Schmitz, *Synthese der α-Aminosäuren mittels der Bromfettsäuren.* Ein bequemer Weg zur Gewinnung der α-Halogenfettsäuren, aus denen sich α-Aminosäuren am einfachsten herstellen lassen, ist das Erhitzen der durch Bromierung der Monoalkylmalonsäuren quantitativ sich bildenden *Brommalonsäuren*; letztere gehen dabei ziemlich glatt in *α-Bromfettsäuren* über.

Isobutylmalonsäure. Man löst 14,5 g Na in 145 g absol. A., gibt 100 g Malonester und 90 g Isobutylbromid zu, kocht 4—5 Stunden bis zur neutralen Reaktion, verd. mit W., äthert aus, trocknet mit K_2CO_3, gieſst den Ester bei Zimmertemperatur auf konz. KOH (auf 100 g Ester 208 g Kali in 167 g W.), versetzt mit W. (170 g auf 100 g Ester), unter starker Kühlung mit der berechneten Menge gekühlter, konz. HCl, und äthert mit viel Ä. aus. — F. 107° (108° korr.) (aus Bzl.). — *Äthylester*, Öl, Kp_{24}. 133—134° (korr.), K_{12}. 112—114°. — Eine geringe Menge unverseifbaren Prod. ist wahrscheinlich Diisobutylmalonester. — Die Bromierung der S., wie bei Benzylmalonsäure ins Werk gesetzt (E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 3063; C. **1904**. II. 1206), führt zu *Isobutylbrommalonsäure*, $C_7H_{11}O_4Br$, Kristalle (aus Bzl.), ll. in W., A. u. Ä., wl. in k. Bzl., fast unl. in PAe.; F. 139—141° (korr.) unter Zers. — *α-Bromisocapronsäure*, $C_6H_{11}O_2Br$, ist identisch oder stellt die

Hauptmenge dar der aus Isoamylcyanid bereiteten Bromisocapronsäure; sie destilliert beim Erhitzen von Isobutylbrommalonsäure zum Schmelzen unter 12 mm Druck über. — Kp_9. 126,5—128,5°; gibt mit NH_3 racemisches Leucin. — *Chlorid* der S., mittels PCl_5 dargestellt; Kp_{16}. 74—76°.

β-Phenyläthylmalonsäure, $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$; zur Darst. löst man 7,5 g Na in 75 g A., gibt 51,5 g Malonester (1½ Mol.) und 30 g *ω-Chloräthylbenzol* (Kp_{10}. 84—87°) zu, kocht 10 Stunden unter Rückfluß, verseift den wie üblich isolierten Ester mit dem gleichen Gewicht konz. KOH (D. 1,32), dem einige Tropfen A. zugesetzt sind, durch Erhitzen auf dem Wasserbad, versetzt unter Kühlung mit HCl und kristallisiert die mit Ä. extrahierte S. rasch aus Toluol um; farblose, vier- oder sechsseitige Blättchen (aus W.), Blättchen (aus Toluol), F. 142 bis 144° (korr.) unter CO_2-Entw.; sll. in W., A. u. Ä. — *Äthylester*, Kp_{24}. 185—187°. — *β-Phenyläthylbrommalonsäure*, $C_{11}H_{11}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$; aus β-Phenyläthylmalonsäure durch Bromierung wie bei der Benzylmalonsäure; die Br-Verb. wird aus h. Toluol umkristallisiert; mkr. kleine Nadeln oder Prismen (aus W.), F. 116—118° (korr.) u. unter Zers., ll. in Ä. u. A.; zwl. in k., ll. in h. Bzl., fast unl. in PAe. — *γ-Phenyl-α-brombuttersäure*, $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$; destilliert beim raschen Erhitzen von β-Phenyläthylbrommalonsäure unter 10 mm Druck über; man kristallisiert das Destillat aus h. Toluol um; dünne Blättchen (aus W.), rechteckige, dünne Platten (aus Bzl.), F. 188—190° (korr.), wl. in h. W.; ll. in A., Ä., h. Bzl. u. Toluol u. in verd. NH_3; bei 1½-stdg. Erhitzen der S. auf 100° oder bei mehrtägigem Stehen bei Bruttemperatur mit der 10-fachen Menge von wss. NH_3 (von 25%) erhält man, wenn man NH_4Br aus dem trocknen Rückstand durch wenig ganz k. W. oder durch Auskochen mit nicht zu viel A. entfernt, *γ-Phenyl-α-aminobuttersäure*, $C_{10}H_{13}O_2N + H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H + H_2O$; Nadeln oder schmale, bretterähnliche Formen (aus der 6—7-fachen Menge von kochendem W.), verlieren das Kristallwasser bei 4-stdg. Erhitzen im Vakuum bei 80°; die trockene S. färbt sich bei 247° gelb, schm. bei 252°, schmeckt unangenehm bitterlich, ist ll. in h. W. und l. in kochendem, absol. A. — Hydrochlorat, Blättchen (aus w. HCl). — Cu-Salz, mkr. kleine, hellblaue Nadeln oder schmale Prismen, wl. in k. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 351—56. 10/2. [24/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

M. Siegfried, *Über die Abscheidung von Aminosäuren.* Die aus Aminosäuren in wss. Lsg. durch CO_2 bei Ggw. von Erdalkalien entstehenden Erdalkalisalze von Carbaminosäuren (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 85; **46**. 401; C. **1905**. I. 1140 u. S. 451) sind wl. in W. oder verd. A.; aus diesen Salzen lassen sich leicht und glatt die Aminosäuren gewinnen, und so ist die Abscheidung von Aminosäuren, Peptonen, Albumosen und Eiweißkörpern aus ihren verd., wss. Lsgg., aus den Lsgg. ihrer Salze, und die Isolierung aschefreier Substanzen aus salzhaltigen Lsgg. ermöglicht; die verschiedene Löslichkeit des gleichen Salzes bei verschiedenen Aminosäuren läßt auch eine Trennung der letzteren mittels der *Carbaminoreaktion* zu. — Abscheidung von Glykokoll. Das Ba-Salz der *Carbaminoessigsäure* (*Glykokollcarbonsäure*), $baO_2C \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2ba$, entsteht aus einer eiskalten Lsg. von Glykokoll in $Ba(OH)_2$ beim Einleiten von CO_2 bis zur Entfärbung von Phenolphtalein; man fügt nochmals Barytwasser bis zur stark alkal. Rk. zu und wäscht mit barytalkal. W. aus; harte Prismen, zers. sich mit W. und etwas Ammoniumcarbonat in $BaCO_3$ und *Glykokoll* (F. 259,5—260,5° aus W. + A.), mit anhydrischem $Cu(OH)_2$ in das Cu-Salz des Glykokolls. — *Glycylglycincarbonsäure*; das Ba-Salz, $C_5H_6O_6N_2Ba$, entsteht aus einer eiskalten Lsg. von Glycylglycinchlorhydrat in Barytwasser und CO_2 und gibt beim Erwärmen mit W. und etwas Ammoniumcarbonat *Glycylglycin*; das Salz ist nicht identisch mit dem von E. FISCHER beschriebenen (Ber. Dtsch.

chem. Ges. **35**. 1097; C. **1902**. I. 909). — Auf gleiche Weise wurden abgeschieden: *Lysin* aus dem salzsauren Salz, *Albumosen* aus Wittepepton und *Pepsinpepton*. — Die *Trennung von Alanin und Glykokoll* gelingt dadurch, daſs das Ba-Salz der Alanincarbonsäure viel leichter l. ist als das der Glykokollcarbonsäure, und bei der Carbaminork. aus dem Nd. sich reines Glykokoll isolieren läſst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 397—401. 10/2. [29/1.] Leipzig. Chem. Abteil. des physiol. Inst.) BLOCH.

Joseph Gerard Holty, *Löslichkeit und spezifisches Drehungsvermögen von Kohlehydraten und einigen organischen Säuren und Basen in Pyridin und anderen Lösungsmitteln*. Es wurden die Löslichkeiten der folgenden Stoffe in *Pyridin* bei 26° bestimmt:

Substanz:	Gramme in 100 Tln. Lsg.	Substanz:	Gramme in 100 Tln. Lsg.
Lävulose	18,49	*Milchzucker*	2,18
Malonsäure	14,60	*Strychnin*	1,23
Traubenzucker	7,62	*Mannit*	0,47
Rohrzucker	6,45	*Propyltartrat*	in allen Verhältnissen mischbar.
Galaktose	5,45		
Erythrit	2,50		

Das Drehungsvermögen der gesättigten u. das von verschieden konz. Lsgg. wurde mit dem LANDOLT-LIPPICHschen Polariskop bestimmt und mit dem Drehungsvermögen gleich konz., wss. Lsg. verglichen. Für Rohrzucker, Traubenzucker, Lävulose und Galaktose ist die spez. Drehung gröſser als die der entsprechenden wss. Lsgg.; bei den anderen Stoffen ist das Umgekehrte der Fall. Der Zusatz von Bzl., Schwefelkohlenstoff, Äceton, Nitrobenzol oder Chloroform zu Lsgg. von Rohrzucker in Pyridin verändert deren Drehungsvermögen beträchtlich, u. zwar ist ein charakteristischer Einfluſs jenes Zusatzes bemerkbar. (The Journ. of Physical Chem. **9**. 764—79. Dez. [Juni.] 1905. Phys.-chem. Lab. d. Univ. Wisconsin. Madison. U.-S.) SACKUR.

A. Trillat, *Bildung von Formaldehyd im Laufe der Zerstörung des Zuckers durch die Wärme*. Über die hierauf gerichteten Unterss. des Vfs. wurde zum Teil schon berichtet (vgl. C. **1905**. II. 565 und die dort angegebene Literatur). Nachzutragen ist folgendes: Zum Nachweis von *Formaldehyd* verwendet Vf. jetzt ein mit neutraler Lsg. von *Rosanilinchlorhydrat* imprägniertes Filtrierpapier, das durch Dämpfe von Formaldehyd, aber auch von Acetaldehyd und Propylaldehyd gebläut wird. Zur quantitativen Best. benutzt Vf. Dimethylanilin, das mit CH_2O Tetramethyldiaminodiphenylmethan liefert, das zur Wägung gebracht wird. Bei raschem Erhitzen von Zucker findet fast augenblickliche Entbindung von CH_2O statt. Ggw. von Luft ist für die B. von CH_2O aus Zucker nicht notwendig, doch ist die gebildete Menge bei Luftabschluſs kleiner. Bei der Analyse der Gase, die bei der Erhitzung von Zucker bis zur beginnenden Verkohlung entweichen, wurden je nach den Versuchsbedingungen gefunden in % des Zuckers: 0,2—5,7% Formaldehyd, 0,5—1,4% *Benzaldehyd*, 0,1—0,5% *Aceton*, 0,1—0,5% *Methylalkohol*, 1—3% *Essigsäure*, 1—3% Phenolderivate und *Acetaldehyd* in nicht bestimmten Mengen. Die Ggw. von Bittermandelöl läſst sich schon durch den Geruch erkennen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 95—103; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 649—52. Dez. [7/7.*] 1905.) MACH.

Ph. Schuberg, *Darstellung des Schwefelkohlenstoffs nach System J. L. C. Eckelt*. Die Anlage nach ECKELT — im Original abgebildet und ausführlich beschrieben — besteht darin, daſs in einer einzigen, groſsen Chamotteretorte vorgetrocknete Holz-,

Braun- oder Steinkohle durch Generatorgas unter Luftabschluſs erhitzt, getrennt davon in einem zweiten Schacht des Ofens Schwefel vergast, der vergaste S unten in die Retorte eingeführt wird und so die glühende Holzkohle durchströmt. Die Ausbeute ist abhängig von der gut geregelten Zugabe des S und von der Temperatur des vergasten S und der Holzkohle; nach diesem Verf. ist sie nahezu quantitativ, so daſs dessen Verdrängung durch das amerikanische elektrische Verf. für Europa nahezu ausgeschlossen ist. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **1**. 10—14. 1/10. 1905.) BLOCH.

Gustave Fernekes, *Kaliumquecksilberferrocyanid*. Wird eine Lsg. von Kaliumferrocyanid einer Lsg. von Quecksilberchlorid zugefügt, so entsteht ein anfangs gelber, beim Stehen blau werdender Nd. Bei Anwendung wss. Lsgg. der Reagenzien ist dieser Nd. nicht filtrierbar. Ein dicker Nd. wird dagegen erhalten, wenn eine wss. Ferrocyankaliumlsg. einer Lsg. von $HgCl_2$ in gleichen Tln. A. und Ä. zugefügt wird. Im letzteren Falle enthält der Nd. auch groſse Mengen $HgCl_2$ und Ferrocyankalium. Zur Darst. und Reinigung der Verb., die Vf. für *Kaliumquecksilberferrocyanid* hält, wurde schlieſslich die folgende Methode benutzt. 15 bis 20 g $HgCl_2$ werden in ca. 100 ccm eines Gemisches gleicher Volumina absol. A. und Ä. gelöst. Diese Lsg. wird mit einer Lsg. von 8—10 g fein zerriebenem Ferrocyankalium in möglichst wenig W. versetzt. Nach dem Absetzen des entstandenen Nd. wird das überstehende A.-Ä.-Gemisch durch einen Buchnertrichter abfiltriert, der Nd. mit frischem A.-Ä.-Gemisch aufgeschüttelt und nach erneutem Absetzen wiederum dekantiert. Der Nd. wird dann mit kaltem Wasser übergossen, auf das Filter gebracht und innerhalb weniger Minuten mit einem Liter auf 0° abgekühlten W. gewaschen. Dann wird nochmals mit A. und Ä. sorgfältig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Verb. wurde so als feines, nur ganz schwach blau gefärbtes Pulver erhalten. Die bei der Analyse erhaltenen Resultate entsprachen der Formel $K_2HgFe(CN)_6$. Durch HCl wird die Verb. blau gefärbt unter B. von preuſsisch Blau, $HgCl_2$ und Ferrocyanwasserstoffsäure. Langsamer tritt eine ähnliche Rk. beim Kochen mit W. ein. Bei Einw. von NaOH werden Ferrihydroxyd, HgO und Ferrocyankalium erhalten. In W. ist die Verb. unl., wss. Ferrocyankaliumlsg. löst dagegen beträchtliche Mengen, wahrscheinlich unter B. einer komplexen Verb. Verss. zur Darst. einer ähnlichen Verb. durch Einw. einer Ferrocyankaliumlsg. auf die Lsg. eines Merkurosalzes waren erfolglos. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 87—90. Jan. [7/11. 1905]. Michigan Coll. of Mines.) ALEXANDER.

K. A. Hofmann und **H. Arnoldi**, *Auffällige Unterschiede cyklischer Moleküle von ihren Homologen im Verhalten gegen Nickelcyanürammoniak*. Während ammoniakalische Nickelcyanürlsg. mit Bzl., Anilin und Phenol Molekularverbb. der Formeln $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$, $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5NH_2$ u. $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5OH \cdot H_2O$ bildet (HOFMANN, KÜSPERT u. HÖCHTLEN, Z. f. anorg. Ch. **15**. 204; C. **97**. II. 831 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1149; C. **1903**. I. 1171), versagt die Rk. auffallenderweise bei deren Homologen, bei ähnlichen und höher cyklischen Verbb.; z. B. bei Toluol, Xylol, Cumol, Pseudocumol, Cymol, Mesitylen, Hexamethylbenzol, Naphtalin, Anthracen, Fluoren, Diphenyl, Triphenylmethan, Triphenylcarbinol, Styrol, Äthylanilin, Dimethylanilin, Phenylhydrasin, o- und p-Toluidin, Anisol, o-Kresol, Nitrobenzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol. Pyridin liefert eine derartige Verb. (die aber kein NH_3 enthält); α-Pikolin und Chinolin nicht, Piperidin jedenfalls nur eine solche von äuſserst lockerer Bindung. Auch Pyrrol, Thiophen und Furfuran geben solche Verbb. — Der für Ermittlung der Ursache des Ausbleibens der Rk. naheliegende Vergleich mit dem Verhalten der Benzolhomologen gegen Pikrinsäure ist unstatthaft, da *Pikrinsäurebenzol* rasch im Vakuum zerfällt.

die Benzolnickelcyanürammoniakverb. aber nach 4 Wochen fast noch den theoretischen C- und H-Gehalt aufwies. Jedenfalls ist der Einfluſs der Molekülgröſse (Molekularvolumina) auf das Zustandekommen oder Ausbleiben der Rk. unverkennbar; die Verhinderung der Reaktion durch den Eintritt von Substituenten führt zur Annahme, daſs auch diese Molekülbindungen nicht durch räumlich bestimmt gerichtete Einzelkräfte (Valenzen) zu Stande kommen, sondern daſs das anzulagernde Molekül als Ganzes anziehend und raumerfüllend wirkt.

Zur Herst. der ammoniakalischen Nickelcyanürlsg. löst man 5 g kristallisiertes $NiSO_4$ in 20 ccm W., vermischt mit einer Lsg. von 2,5 g reinstem KCN in 10 ccm W., dann mit 20 ccm konz., wss. NH_3, filtriert nach $^1/_2$-stdg. Stehen bei 0° über Glaswolle ab u. versetzt das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Essigsäure. — *Benzolverbindung*, $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$; violettstichig weiſses, kristallines Pulver, hält sich wochenlang im Vakuum über H_2SO_4, gibt das Bzl. in der Wärme rasch ab. — Die Verb. eignet sich zum *Nachweis von Benzol in Petroleum*. — *Pyridinverbindung*, $Ni(CN)_2 \cdot C_5H_5N$; bläulichweiſser Nd., unbeständig gegen SS. und KCN, wie alle diese Verbb.; beim Kochen mit KOH entweicht Pyridin. — *Pyrrolverb.*, $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_4H_5N$; kaum gefärbtes, kristallines Pulver, bräunt sich an der Luft. — *Thiophenverb.*, $3\,Ni(CN)_2 \cdot 3\,NH_3 \cdot C_4H_4S$; violettweiſser, kristalliner Nd. — *Furfuranverb.*, $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_4H_4O$; hellviolettweiſser, kristalliner Nd., gibt schon bei Zimmertemperatur Furfuran ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 339—44. 10/2. [11/1.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) BLOCH.

E. Wedekind, *Zur Kenntnis optisch-aktiver Ammoniumsalze.* (*XXII. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.*) Die von WEDEKIND u. FRÖHLICH (S. 231) beschriebenen optisch-aktiven Formen des *Propyl-* und *Isobutylmethylphenylbenzylammoniumjodids* sind von FOCK kristallographisch untersucht worden. Dieser stellte fest, daſs die beiden Salze rhombisch kristallisieren, aber keine enantiomorphen Formen erkennen lassen. Das etwas besser kristallisierende *Bromid* der *l*-Propylbase erhält man aus W. in tafelförmigen Kriställchen, die sich als isomorph mit dem Jodid erwiesen; die aus A. zur Abscheidung gelangenden Tafeln gehörten zwar ebenfalls dem rhombischen System an, sind aber in der Ausbildung und den optischen Eigenschaften von jenen deutlich verschieden. Auch den beiden Modifikationen des Bromids fehlten die enantiomorphen Formen, welche auf Grund des PASTEURschen Satzes zu erwarten waren; hierbei ist jedoch zu bemerken, daſs Enantiomorphie sich nur äuſsern kann, wenn Pyramidenflächen vorhanden sind. Letztere Voraussetzung trifft aber bei allen hier untersuchten Kristallen nicht zu.

Während *Kampfersulfonate* und *Bromkampfersulfonate* optisch-aktiver Basen in Bezug auf das aktive Kation optisch durchaus beständig sind, hatte Vf. schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2722; C. **1905**. II. 590) an den Chloroformlsgg. einiger *Jodide* die Tendenz zur *Autoracemisation* festgestellt; zum Teil in Gemeinschaft mit O. WEDEKIND hat er nunmehr auch das *Verhalten von Chloriden, Bromiden, Fluoriden und Nitraten* in dieser Richtung untersucht. — *d-Methylpropylphenylbenzylammoniumnitrat*, $C_{17}H_{22}O_3N_2$, in einer alkoh. Lsg. des Jodids mit Ag-Nitrat dargestellt und aus A. + Ä. umkristallisiert, zers. sich bei 170°; $[\alpha]_D = +114°$; $[M]_D = +356{,}8°$; diese Werte änderten sich auch bei mehrtägigem Stehen der Chlf.-Lsg. im wechselnden Tageslicht nicht. — Beim *d-Jodid* und *l-Bromid* sanken die anfänglichen Drehwerte $\alpha = +2{,}15°$, bezw. $\alpha = -2{,}28°$ dagegen sehr rasch: nach 4 Tagen war die Aktivität des Jodids auf $^1/_7$ und diejenige des Bromids auf ca. $^1/_3$ zurückgegangen; nach 6 Tagen zeigte das Bromid noch eine Ablenkung von 0,7°, während die Chlf.-Lsg. des Jodids in dieser Zeit bereits völlig inaktiv geworden war. — Auch die Drehung von 0,22° des aktiven *Chlorids* verschwand ziemlich rasch (etwa in 30 Stdn.). — Mit Rücksicht auf die Ausnahmestellung, die

das *Fluor* unter den Halogenen einnimmt, hat Vf. auch das *d-Methylpropylphenylbenzylammoniumfluorid*, und zwar durch Neutralisieren einer Lsg. der freien Ammoniumbase mit verd. Flufssäure, dargestellt. Das aus A.—Ä. umgel. Salz drehte in Chlf.-Lsg. im 2 dcm-Rohr 1,2° nach rechts; dieser Wert war nach 6-tägigem Stehen im Tageslicht völlig unverändert geblieben und zeigte auch nach 11 Tagen nur eine minimale Abnahme; erst nach 3 Wochen begann die Lsg., sich gelblich zu färben.

Das Fluor beeinflufst demnach das Drehungsvermögen ebensowenig wie das Nitrat- oder das Kampfersäureion und steht auch hiernach in einem deutlichen Gegensatz zu den übrigen Halogenen. — Nach früheren Beobachtungen des Vfs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1838; C. **1905**. II. 27) ist das aktive Methylallylphenylbenzylammoniumhydroxyd in wässerig-alkoholischer Lsg. — selbst im direkten Sonnenlicht oder beim Erwärmen auf 60—70° — optisch durchaus beständig; der Einfluss, den die Lösungsmittel auf Basen dieser Art ausüben, zeigte sich aber deutlich, als das Verhalten des *l-Methylisobutylphenylbenzylammoniumhydroxyds* in Chloroform beobachtet wurde. In diesem Falle sank die Anfangsdrehung von 0,2° schon innerhalb 8 Stdn. auf die Hälfte, und nach etwa 30 Stdn. war die Fl. völlig inaktiv geworden. Immerhin geht die Autoracemisation auch bei dieser Base erheblich langsamer vor sich als bei dem zugehörigen *Jodid*, denn letzteres büfst schon in 1 Stunde fast $^1/_5$ seiner Anfangsdrehung ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 474—80. 10/2. [24/1.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

E. Wedekind, *Über die Isomericerscheinungen bei asymmetrischen Ammoniumsalzen.* (*XXIII. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.*) Bei Versa., das Methylallylbenzyl-o-methoxyphenylammoniumjodid in der bekannten Weise auf drei verschiedenen Wegen darzustellen, entstanden bei der Kombination von Methylallyl-o-anisidin + Benzyljodid und von Methylbenzyl-o-anisidin + Allyljodid identische Prodd., und auch die entsprechenden Bromide (aus Benzyl- und Allylbromid) liefsen keine Verschiedenheiten erkennen. Als aber Methyljodid auf Allylbenzyl-o-anisidin zur Einw. gelangte, trat schon bei Zimmertemperatur eine eigenartige *Verdrängung der kohlenstoffreicheren Radikale Allyl und Benzyl durch Methyl* ein, und das mehrfach umkristallisierte Jodid bestand schliefslich aus Trimethyl-o-anisylammoniumjodid. Diese Rk. erinnert an die Erscheinung der *Doppeldissociation* (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 766. 1075; C. **1902**. I. 719. 937), ist aber noch gewaltsamer. — Die in der Anisidinreihe gemachten Erfahrungen veranlafsten Vf., die älteren *Synthesen des Methylallylphenylbenzylammoniumjodids* zu wiederholen, trotzdem seine früheren Resultate inzwischen von HANTZSCH u. HORN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 883; C. **1902**. I. 865) bestätigt und ergänzt worden waren. Hierbei stellte sich alsbald heraus, dafs auch bei der Synthese des „*β-Jodids*“ eine ganz analoge Verdrängung der Allyl- und Benzylgruppe eintritt, und dafs die Kondensation von Allylbenzylanilin mit Jodmethyl — wenn auch wenig glatt — zum *Dimethylphenylbenzylammoniumjodid*, $(CH_3)_2(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot J$, führt; auch das „*β-Bromid*“ ist in Wirklichkeit das analoge *Bromid*, $C_{15}H_{16}NBr$. Diese Schlufsfolgerung liefs sich leicht durch Behandeln von Methylbenzylanilin mit Dimethylsulfat und Umsetzen des so gewonnenen quartären Salzes mit kons. KJ-, bezw. KBr-Lsg. bestätigen. Das aus wenig A. umgel. Jodid zers. sich bei 164—165°; das Bromid gibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 50%ig. A. bei 107—108° eine trübe Schmelze, die erst bei etwa 129° völlig klar wird. Diese Zahlen liegen höher als die früher angegebenen — ein weiterer Beweis, dafs die Prodd. jetzt in reiner Form vorlagen. — Die von HANTZSCH u. HORN angeführten Proben auf das Vorhandensein einer Allylgruppe fielen bei den neuen Präparaten — wie nicht anders zu erwarten — negativ aus. Die bei dem sog. *β*-Jodid in wss. Lsg. beobachtete Entfärbung von

$KMnO_4$, sowie die B. von Ameisensäure bei der Dest. mit 33%ig. HNO_3 sind darauf zurückzuführen, daſs in jenen Substansproben die Allylgruppen noch nicht völlig durch Methyl ersetzt waren; die Probe mit Bromwasser ist überhaupt nicht entscheidend, da die beobachteten gelben Ndd. augenscheinlich Perbromide waren. — Die Einw. des CH_3J, bezw. CH_3Br auf das Allylbenzylanilin bleibt bei gewöhnlicher Temperatur bei der Elimination der Allylgruppe stehen, während unter den gleichen Bedingungen aus der o-Anisidinbase zum Teil auch der Benzylkomplex verdrängt wird.

Es ist nunmehr zweifellos, daſs die bisher angenommene Existenz stereoisomerer optisch-inaktiver Derivate des asymm. Stickstoffs auf Irrtum beruhte (vgl. JONES, J. Chem. Soc. London **87**. 1721; C. **1905**. II. 1726; **1906**. I. 752); denn auch die anderen Fälle, in den das Vorhandensein einer solchen Isomerie vermutet worden war, sind neuerdings teils auf Dimorphismus, teils auf konstitutionelle Unterschiede zurückgeführt worden. Es bleibt nur noch das von ASCHAN (Z. f. physik. Ch. **46**. 306; C. **1904**. I. 678) angeführte Beispiel übrig, aber auch die Unterschiede zwischen dem *Trimethylenäthylendipiperidinium* und dem *Äthylentrimethylendipiperidinium* können — unabhängig von Spekulationen über die Konfiguration des Stickstoffs — als ein komplizierter Fall von geometrischer Isomerie gedeutet werden. — Die einzige Isomerie, die sowohl beim asymm. Stickstoff wie auch beim asymm. Kohlenstoff auftritt, ist demnach die optische. — Eingehender zu untersuchen sind jetzt noch die Verbb. der zweisäurigen asymm. Ammoniumbasen (mit 2 N-Atomen); ferner ist festzustellen, ob stickstoffhaltige Analoga der Weinsäuren, sowie der Dialkylbernsteinsäuren erhältlich sind.

(Mitbearbeitet von **R. Fröhlich**.) Zu DIEPOLDERs Darstellungsmethode des *Methyl-o-anisidins* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3515; C. **1900**. I. 291) bemerken Vff., daſs man die *Nitrosoverb.* dieser Base durch Arbeiten bei niedriger Temperatur leicht fest u. in gut filtrierbarer Form gewinnen kann. — Die Base selbst reagiert mit Allyljodid unter starker Wärmeentw. u. liefert in befriedigender Ausbeute das *Jodhydrat des Methylallyl-o-anisidins*. Zweimal im Vakuum fraktioniert, bildet die freie Base ein hellgelbes Öl vom Kp_{25}. 167°. — Pikrat, $C_{11}H_{15}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen aus A.; F. 139°. — *Methylbenzyl-o-anisidin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5)$, durch Einw. von Benzylbromid auf Methyl-o-anisidin gewonnen, ist ein dickes, gelbes Öl; Kp_{25}. 217—220°. — Pikrat, $C_{21}H_{20}O_8N_4$. Prismen aus A.; F. 129°. — *Benzyl-o-anisidin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wird am besten aus äquimolekularen Mengen o-Anisidin u. Benzylchlorid durch Erwärmen mit überschüssigem gepulvertem KOH dargestellt; dickes, gelbes Öl; Kp_{25}. 217—220°. — Pikrat, $C_{20}H_{18}O_8N_4$. Gelbe Prismen aus A.; F. 137°. — *Benzylallyl-o-anisidin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N(C_3H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5)$, entsteht bei direkter Einw. von Allyljodid auf Benzyl-o-anisidin nur in sehr geringer Menge, reichlicher aber, wenn man die Umsetzung in h. Bzl. bei Ggw. von feingepulvertem Ätzkali vor sich gehen läſst. Kp_{50}. 205—206°. — *Methylallyl-o-methoxyphenylbenzylammoniumjodid*, $(CH_3)(C_3H_5)(CH_3O \cdot C_6H_4)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot J$, wurde sowohl aus Methylallyl-o-anisidin + Benzyljodid wie aus Methylbenzyl-o-anisidin + Allyljodid erhalten; Kristalle aus A. + Ä. vom Zersetzungspunkt 120°. — Als aber Methyljodid mit Allylbenzyl-o-anisidin zusammengebracht wurde, schieden sich selbst bei längerer Einw. nur geringe Mengen von Kristallen ab; diese zers. sich etwa bei 180—190°. Bei jedesmaligem Umkristallisieren stieg der F.; zuletzt wurden aus dem harzig-kristallinischen, nach Benzyl- und Allyljodid riechenden Rohprod. einheitliche Prismen erzielt, die bei ca. 210—220° schm. und aus *Trimethyl-o-anisylammoniumjodid*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)(CH_3)_3N \cdot J$, bestanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 481—88. 10/2. [24/1.] Tübingen und Riga.) STELZNER.

John Cannell Cain und **George Marshall Norman**, *Die Einwirkung von*

Wasser auf Diazoniumsalze. (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc., S. 343, und C. **1905**. II. 617.) Die Vff. haben gefunden, daſs auch alle diejenigen Diazoniumsalze, von denen früher angegeben wurde, daſs sie mit W. keine Phenole lieferten, nach ihrer neuen Methode dies dennoch tun. Sie untersuchten in dieser Beziehung *o-Anisidin*, *2,5-Dichloranilin* (vgl. NOELTING u. KOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3506; C. **1905**. II. 1625), *2,4-Dibromanilin*, *s-Trichloranilin*, *s-Tribromanilin*, *Chlor-p-toluidin*, *Brom-p-toluidin* und *Dibrom-p-toluidin*. Beim Anisidin entstand als Nebenprod. ein Körper vom Kp. ca. 310° und F. 88—89°. Dasselbe ist wahrscheinlich der *Monomethyläther des o-Dihydroxydiphenyls*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Die theoretischen Resultate sind die folgenden: Diazoniumsalze der Bzl.- und Naphtalinreihe zersetzen sich nach der Gleichung einer unmolekularen Rk.:

$$\frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x} = C.$$

Die Best. von C in dieser Gleichung gibt die relative Beständigkeit. Nur ein Tetrazosalz entsprach dieser Regel. Der Grad der Zers. wächst mit der Temperatur entsprechend der Formel von ARRHENIUS $C_{t_2} = C_{t_1} \cdot e^{A(T_2-T_1) : T_1T_2}$. Der Grad der Zers. ist unabhängig von der Menge und Natur der vorhandenen Mineralsäure (ausgenommen H_2SO_4). Die primäre Rk. ist die B. der entsprechenden Phenole, die sich bei sehr beständigen Diazoniumsalzen mit letzteren zu Diazooxyverbb.(?) oder Azofarbstoffen vereinigen. Die Tetrazosalze der Diphenylreihe aus Dianisidin und Dichlorbenzidin liefern als Hauptprodd. keine Phenole, sondern Chinone, während sich die aus Benzidin, Tolidin etc. normal verhalten. Der Einfluſs eines o-Substituenten ist in den Tetrazoverbb. sehr groſs, so daſs hier eine Diazogruppe völlig zers. werden kann, während die andere intakt bleibt. (J. Chem. Soc. London **89**. 19—26. Januar. Bury. Municipal Technical School.) POSNER.

Francis Ernest Francis, *Darstellung und Reaktionen des Benzoylnitrats.* (J. Chem. Soc. London **89**. 1—4. Januar. Bristol. Univ. College. — C. **1906**. I. 345.) POSNER.

Alfred Einhorn, *Über die N-Methylolverbindungen der Säureamide.* (Erste Abhandlung.) Während verschiedene Säureimide mit Formaldehyd unter B. von N-Oxymethylverbb. reagieren, war die entsprechende Rk. mit Säureamiden bisher nicht gelungen. Die gesuchte Rk. läſst sich aber durch Anwendung alkal. wirkender Kondensationsmittel, wie Alkalien, Alkalicarbonate, Barythydrat, Triäthylamin, Cyankalium u. a. realisieren, in vielen Fällen auch durch Mineralsäuren, und verläuft unter intermediärer Glykolbildung aus dem Formaldehyd:

$$R \cdot CO \cdot NH_2 + HO \cdot CH_2 \cdot OH = H_2O + R \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH.$$

Die Rk. ist eine ganz allgemeine. Die entstehenden Verbb. boten zunächst ein physiologisches Interesse. Die Verbb. sind keine losen Additionsprodd., sondern wahre Kondensationsprodd., da sie sich durch Oxydation in die Formylverbb. der Säureamide überführen lassen: $R \cdot CONHCH_2OH + O = H_2O + R \cdot CONH \cdot CHO$. Trotzdem haftet der Formaldehyd nur lose und wird z. B. schon beim Eindunsten der wss. Lsgg. abgespalten.

Methylolbenzamid bildet z. B. keine Salze mit HJ oder HCl, sondern spaltet hiermit, wie mit Natriumbisulfit oder Ammoniak Formaldehyd ab. Die Verb. läſst sich auch nicht acylieren. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht unter Abspaltung von H_2O und Formaldehyd *Methylendibenzamid* (*Hipparaffin*) mit Benzoylchlorid nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode unter Abspaltung nur von H_2O die *Methylolverb.* des Methylendibenzamids, die leicht in Formaldehyd und Methylendibenzamid zerfällt. Benzamid und Formaldehyd reagieren bei Ggw. von

H_2SO_4 wahrscheinlich primär unter B. von N-Dimethylolbenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2OH)_2$, die leicht unter Abspaltung von Formaldehyd in Methylolbenzamid übergeht. Die Methylolverbb. der Säureamide lassen sich zuweilen mit freien Säureamiden direkt zu diacylierten Methylendiaminen kondensieren. Die Methylolamide lassen sich überraschend leicht mit den meisten monocyklischen, aromatischen Verbb. kondensieren, insbesondere mit KW-stoffen, Phenolencarbonsäure, Oxysäuren und Sulfosäuren, acylierten Basen etc. Meist greifen die Methylolverbb., nur einmal, zuweilen aber auch zweimal in den Kern der aromatischen Verb. ein. Die entstehenden acylierten Benzylamine, bezw. Xylylendiamine spalten leicht die Acyle ab und können so zur Darst. der betreffenden Benzylamine und weiter Benzylalkohole dienen. Die entstandenen Benzylamine oder Xylylendiamine lassen sich auch direkt zu den zugehörigen Säuren oxydieren.

Methylolverbb. der N-alkylierten Säureamide ließen sich nicht herstellen. Aus den halogenierten Diacetylmethylendiaminen, welche ihrerseits leicht aus den Methylolverbb. der Halogenessigsäureamide entstehen, gelang es, das lange gesuchte *Methylendiamin*, $CH_2(NH_2)_2$, wenigstens in Lsg. darzustellen:

$$\begin{matrix} Cl_3C \cdot CONH \cdot CH_2OH \\ Cl_3C \cdot CONH \cdot CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Cl_3C \cdot CONH \\ Cl_3C \cdot CONH \end{matrix} > CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} > CH_2.$$

Die Isolierung dieser Verb. gelang dagegen nicht.

Über N-Methylolbenzamid (mitbearbeitet von **Eduard Bischkopff** und **Bruno Szelinski**). *N-Methylolbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CONHCH_2OH$. Aus 70 g Benzamid mit einer Lsg. von 2 g K_2CO_3 in 70 g W. und 45 g 40%ig. Formaldehydlsg. Sechsseitige Tafeln aus sehr verd. A., F. unscharf bei 104—106°, zll. in A., swl. in W., swl. in Ä., l. in h. Chlf., Bzl., Lg. Spaltet leicht Formaldehyd ab (s. Einleitung). Mit NH_3 entsteht *Hexamethylentriamin*. — *N-Methylolmethylendibenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Durch Lösen von Methylolbenzamid in 10%ig. Kalilauge u. Schütteln mit Benzoylchlorid oder aus 3 g Methylolbenzamid, 1,5 g Formaldehyd, 2 g W. und 0,7 g verd. H_2SO_4 bei 30°. Weiße Kriställchen aus A., F. 182,5°, nach vorherigem Sintern; l. in h. A., swl. in Chlf. Spaltet leicht Formaldehyd ab und liefert *Methylendibenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Dasselbe entsteht auch aus 2 g Benzamid, 4 g Formaldehyd und 2 ccm verd. HCl oder H_2SO_4. Nadeln aus absol. A., F. 218—219°. — *Methylendibenzamidcarbonsäure*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot COOH$. Aus 3,27 g Benzamid und 1 g Glyoxylsäure beim Erhitzen auf 140—150°. Nädelchen aus A. + Aceton; F. 234° unter Zers., l. in Soda. — *Formylbenzamid*, *Benzoylaminoformaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CHO$. In eine Lsg. von 30 g Kaliumdichromat in 25 ccm konz. H_2SO_4 + 150 g W. werden bei 30° 45 g Methylolbenzamid eingetragen. Prismatische Nadeln aus verd. A., F. 120°. Nadeln mit 1 Mol. Bzl. aus Bzl., F. 84°, ll. in A., Ä., Bzl. und verd. Eg. Bildet weder ein Semicarbazon, noch ein Phenylhydrazon. Mit Semicarbazid wird Formyl abgespaltet. Mit Phenylhydrazin entsteht in alkoh. Lsg. *symm. Formylphenylhydrazin*, $C_7H_8ON_2$ (Blättchen aus Bzl., F. 146°), in essigsaurer Lsg. — *Diphenyltriazol*, $C_{14}H_{11}N_3$. Farblose Nadeln aus verd. A.; F. 96—97°; sll. in Bzl. u. A., swl. in W. Dest. unzersetzt. — Chlorhydrat. Nädelchen aus Essigester; F. 180° unter Zers.; zll. in W. — Chloroplatinat. Dunkelgelbe Tafeln. Zers. sich bei 218°. — Pikrat. Abgeschrägte rhombische Tafeln. F. 148°.

Einw. von Basen auf Methylolbenzamid. *N-Diäthylaminomethylbenzamid* (*Benzoyldiäthylmethylendiamin*), $C_6H_5 \cdot CONHCH_2N(C_2H_5)_2$. Aus 5 g Methylolbenzamid, 2,4 g Diäthylamin und 15 g A. beim Erhitzen. Farblose Tafeln aus Bzl. + Lg.; F. 62—64°; sll. in W., ll. in SS. — Chloroplatinat. Fleischfarbene Nadeln aus A.; F. 158°. — Pikrat. Gelbe Nadeln mit A.; F. 125°. — *N-Piperidylmethylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CONHCH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 3 g Methylolbenzamid und 2,25 g

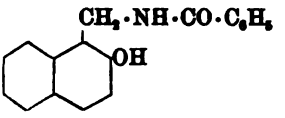
Piperidin oder 2,4 g Benzamid, 1,7 g Piperidin u. 1,5 g Formaldehydlsg. in Methylalkohol beim Erwärmen. Prismen aus Bzl. + Lg.; F. 128—129°; ll. in W., A., Ä. und Bzl.

Kondensationsprodukte von Methylolbenzamid mit aromatischen Verbb. *Methylisopropyloxy-N-benzoylbenzylamin*, $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^2(C_3H_7)^4(CH_2NHCO \cdot C_6H_5)^5$. Aus 4 g Thymol und 4 g Methylolbenzamid in A. und 2,5 g konz. HCl bei mehrtägigem Stehen und darauffolgendem kurzen Erwärmen. Nädelchen aus verd. A.; F. 168—169°; ll. in A., swl. in Bzl., swl. in W. — *O-Dioxy-N-benzoylbenzylamin*, $C_6H_3(OH)_2^{1,2} \cdot CH_2NHCO \cdot C_6H_5$. Aus 1,1 g Brenzkatechin und 1,5 g Methylolbenzamid in A. mit 1 ccm konz. HCl bei mehrtägigem Stehen. Nädelchen aus verd. Eg.; F. 270° unter Zers.; wl. in W.; ll. in NaOH. — *O-Oxymethoxy-N-benzoylbenzylamin*, $C_6H_3(OCH_3)^1(OH)^2CH_2NHCO \cdot C_6H_5$. Aus 2,5 g Guajakol u. 3 g Methylolbenzamid in A. mit 1 ccm konz. HCl. Rhombische Tafeln aus A.; 148°; unl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl. und NaOH, mit dem sie ein flockiges Salz bildet. *Acetylverb.* $C_{18}H_{15}O_4N$. Rhombische Tafeln aus Essigester; F. 161°; ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. — *2,5-Dioxy-N-benzoylbenzylamin*, $C_6H_3(OH)_2CH_2NHCO \cdot C_6H_5$. Aus 1,1 g Hydrochinon u. 1,5 g Methylolbenzamid in A. + 1 ccm konz. HCl. Weiße Kriställchen aus A.; F. 270° unter Zers.; ll. in NaOH. — *1,2,3-Trioxy-N-dibenzoylxylylendiamin*, $C_6H(OH)_3(CH_2NHCO \cdot C_6H_5)_2$. Aus Pyrogallol und Methylolbenzamid in Alkohol + HCl. Farblose Prismen oder Nädelchen aus A.; F. 199°; swl. in k. A.; ll. in Bzl.; unl. in W.; l. in NaOH. — *m-Nitro-p-oxy-N-benzoylbenzylamin*, $C_6H_2(OH)^1(NO_2)^2(CH_2 \cdot NHCO \cdot C_6H_5)^4$. Aus 14 g o-Nitrophenol und 15 g Methylolbenzamid mit 70 g H_2SO_4 unter Kühlung. Gelbe Nadeln aus A.; F. 137°; swl. in W. — *m-Amino-p-oxy-N-benzoylbenzylaminchlorhydrat*, $C_{14}H_{14}N_2O_2HCl$. Durch Reduktion der vorstehenden Verb. mit Zinn und HCl. Farblose, mkr. Nadeln aus A. + Essigester; F. 215° unter Zers.; zll. in W. — *m-Nitro-p-oxybenzylamin*, $C_6H_2 \cdot (OH)(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Aus dem Nitrooxybenzoylbenzylamin aus kons. HCl bei 150°. Dunkelorangerote Nädelchen (+ H_2O) aus W. Werden bei 115° unter Wasserverlust hellgelb; F. 225°; wl. in A. und Ä. — *m-Amino-p-oxybenzylamindichlorhydrat*, $C_7H_{12}ON_2Cl_2$. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinn und HCl oder aus dem Chlorhydrat des m-Amino-p-oxy-N-benzoylbenzylamins durch Kochen mit HCl. Hellgraue Kriställchen aus Salzsäure; sll. in W.; zll. in A. — *m-Nitro-o-oxy-N-benzoylbenzylamin*, $C_6H_2(NO_2)^1(OH)^2(CH_2NHCO \cdot C_6H_5)^5$. Aus 10 g p-Nitrophenol und 10 g Methylolbenzamid mit 50 g H_2SO_4 unter Kühlung. Gelbliche Nadeln aus Aceton; F. 217—218°; zll. in A., unl. in W., l. in NaOH. — *m-Nitro-o-oxybenzylamin*, $C_6H_2(OH)^1(NO_2)^2(CH_2NH_2)^5$. Aus voriger Verb. mit HCl bei 120° oder durch Kochen mit alkoh. KOH unter Druck. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen aus W.; F. 250° unter Zers. — Chlorhydrat. Gelbliche Nadeln; F. 250° unter Zers. Liefert mit HNO_2 *m-Nitro-o-oxybenzylalkohol* vom F. 126°.

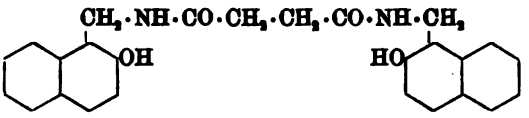
m-Nitro-o-oxybenzylchlorid läßt sich nicht mit NH_3 oder Phtalimidkalium zu dem entsprechenden Benzylamin umsetzen, wohl aber reagiert es mit Diäthylamin u. Äthylanilin. Bei der Darst. des Chlorids (DRP. 132475; C. 1902. II. 81) wurde als Nebenprod. *5-Nitrosaligeninmethylenäther* beobachtet. — *m-Nitro-o-oxybenzyldiäthylamin*, $C_6H_2(NO_2)(OH)CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus dem Chlorid und Diäthylamin in A. oder Bzl. beim Erwärmen. Hellgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 68—69°. — Chlorhydrat. Farblose Kristalle aus A.; F. 197° unter Zers. — *m-Nitro-o-oxybenzyläthylphenylamin*, $C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CH_2N(C_2H_5)(C_6H_5)$. Aus dem Chlorid mit Äthylanilin in Bzl. beim Kochen. Gelbe Prismen aus A.; F. 126° nach vorherigem Sintern. — *m-Amino-o-oxy-N-benzoylbenzylamin*, $C_6H_2(NH_2)(OH) \cdot CH_2NHCO \cdot C_6H_5$. Aus Nitrooxybenzoylbenzylamin durch Reduktion mit Zinn und HCl. Farblose Nadeln, die sich nicht umkristallisieren lassen. F. 186°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Chlorhydrat. Farblose leicht zersetzliche Wärzchen. F. 157° unter Zers.

Liefert beim Kochen mit konz. HCl. — *m-Amino-o-oxybenzylamindichlorhydrat*, $C_6H_3(NH_2HCl)(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2HCl$. Weiße Nädelchen aus konz. HCl; F. über 300°; sll. in W. und A. Reduziert Silberlsg. sofort. Entsteht aus Nitrooxybenzylamin durch Reduktion mit Sn und HCl. — *β-Oxynaphto-N-benzoylbenzylamin* (I.). Aus

I.



II.



5 g β-Naphtol und 5,2 g Methylolbenzamid in A. + HCl. Farblose Prismen aus Essigester; F. 186°; unl. in W. Na-Salz, wl. in W. — *o-Oxychinolyl-N-benzoylbenzylamin*, $C_9H_6NOH\cdot CH_2\cdot NHCO\cdot C_6H_5$. Aus o-Oxychinolin mit Methylolbenzamid in konz. H_2SO_4 beim Stehen. Kriställchen aus A.; F. 186°; sll. in A. und Bzl.; swl. in W. — Chlorhydrat. Citronengelbe Prismen aus W.; F. 151° unter Zers. — *N-Benzoylbenzylamin-n-carbonsäure*, $C_6H_4(COOH)\cdot CH_2\cdot NHCO\cdot C_6H_5$. Aus je 5 g Benzoesäure und Methylolbenzamid mit 25 g konz. H_2SO_4 beim Stehen. Wärzchen aus verd. A.; F. 186°.

Über N-Methylolsalicylamid. (Mitbearbeitet von **Gustav Schupp**.) *N-Methylolsalicylamid*, $C_6H_4(OH)CO\cdot NH\cdot CH_2OH$. Aus 10 g Salicylamid beim Erwärmen mit 5 g K_2CO_3 und 6 g Formaldehyd in 40 g W. Prismatische Nädelchen aus W., F. 126—128°. Spaltet sich leicht wieder in die Komponenten. Aus 1 g Salicylamid mit einem Überschuß von Formaldehyd bei Ggw. von 0,5 g KCN entsteht eine *Verb.* $C_{15}H_{16}O_5N_2$, die aus 2 Mol. Salicylamid und 1 Mol. Formaldehyd entstanden ist. Prismatische Nädelchen aus W., F. 114—116°, l. in Alkali. Gibt in A. mit $FeCl_3$ Violettfärbung. Spaltet sich beim Erwärmen in Lsg. leicht unter B. von Methylolsalicylamid. — *Methylendisalicylamid*, $CH_2(NHCO\cdot C_6H_4OH)_2$. Aus 1,25 g Methylolsalicylamid u. 1 g Salicylamid in 10 ccm A. + HCl beim Erwärmen. Nadeln aus W., F. 195—197°, löslich in NaOH. — *Dibenzoylmethylensalicylamid*, $CH_2(NHCO\cdot C_6H_3OCO\cdot C_6H_5)_2$. Aus 1,3 g Methylendisalicylamid in 10 g Pyridin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid. Prismatische Nädelchen aus Essigester, F. 182—183°, unl. in KOH. — *Methylenbenzsalicylamid*, $C_6H_5\cdot CONHCH_2NHCO\cdot C_6H_4OH$. Aus 1 g Methylolsalicylamid und 0,9 g Benzamid in A. mit HCl. Prismatische Nädelchen aus Ä., F. 151—153° nach vorherigem Sintern, l. in Soda und Alkali. — *N-Piperidylmethylsalicylamid*, $C_6H_4(OH)CONHCH_2\cdot NC_5H_{10}$. Aus 5 g Salicylamid in 30 g W. und 3,1 g Piperidin mit 2,8 g Formaldehyd. Mkr. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 93—95°, l. in Soda und Alkali. Zers. sich leicht. — *Dibenzoylsalicylimidodimethyläther* (*Anhydrid des Methylolbenzoylsalicylimids*), $O[CH_2N(CO\cdot C_6H_5)CO\cdot C_6H_4OH]_2$. Aus Methylolsalicylamid und Benzoylchlorid nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode in Pyridin. Prismatische Nädelchen aus A., F. 184—185°, swl. in Ä. und Bzl. — *N-Salicylmethylisopropyloxybenzylamin*, $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^2(C_3H_7)^4CH_2\cdot NH\cdot COC_6H_4OH$. Aus je 8 g Methylolsalicylamid u. Thymol in 30 ccm A. + 16 ccm konz. HCl. Nadeln aus Xylol, F. 170—172°, l. in den meisten Lösungsmitteln u. NaOH, unl. in Soda. — *Di-N-salicyl-1,2-dioxyxylyldiamin*, $C_6H_2(OH)_2(CH_2NHCO\cdot C_6H_4OH)_2$. Aus 3 g Methylolsalicylamid u. 2 g Brenzkatechin in A. + HCl. Krist. Pulver aus verd. Aceton, F. 200—203°, unter Zers. l. in NaOH und Soda. — *Di-N-salicyl-1,4-dioxyxylylendiamin*. $C_6H_2(OH)_2(CH_2NHCOC_6H_4OH)_2$. Analog aus Hydrochinon. Krist. Nd. aus verd. Aceton. Zers. sich bei 250—252°, unl. in Ä., l. in den übrigen Lösungsmitteln. — *N-Salicyl-1,2,3-trioxybenzylamin*, $C_6H_2(OH)_3CH_2\cdot NH\cdot COC_6H_4OH$. Aus 0,9 g Pyrogallol und 1 g Methylolsalicylamid mit A. und HCl. Nadeln aus Essigester, F. 195—197° unter Zers.

Methylolformamid. (Mitbearbeitet von **Carl Ladisch.**) *Methylolformamid*, $HCO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 20 g Formamid und 32,36 g Formaldehyd mit 2 g K_2CO_3. Farbloses Öl, ll. in W. u. A. — *N-Formylnitrooxybenzylamin*, $C_6H_3(OH)^1(NO_2)^4CH_2N \cdot CHO$. Aus vorstehender Verb. mit p-Nitrophenol u. kons. H_2SO_4. Gelbliche, prismatische Nädelchen aus verd. A., F. 236° unter Zers.

Methylolacetamid. (Mitbearbeitet von **Carl Ladisch.**) *Methylolacetamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NHCH_2OH$. Aus 10 g Acetamid und 12,34 g Formaldehyd + 1 g K_2CO_3. Krist. M., F. ca. 50—52°. — *N-Diacetylnitrooxyxylylendiamin*, $C_6H_2(OH)^1(NO_2)^4(CH_2 \cdot NHCO \cdot CH_3)_2$. Aus 6 g Methylolacetamid und 9,36 g p-Nitrophenol mit 60 g kons. H_2SO_4. Gelbe Prismen oder Blättchen aus verd. A., F. 196°.

N-Methylolisovaleramid. (Mitbearbeitet von **Eduard Spröngerts.**) *N-Methylolisovaleramid*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CONHCH_2OH$. Aus 5 g Isovaleramid, 0,5 g K_2CO_3, 6 g W. und 4 g Formaldehyd. Nadeln aus Essigester, F. 76—79°, ll. in W., A., Bzl., Chlf. und Ä. — *Methylendiisovaleramid*, $CH_2[NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Aus Methylolisovaleramid beim Erhitzen auf 90° oder aus Isovaleramid u. Methylolisovaleramid. Nadeln aus Essigester, F. 191°, ll. in A. u. Bzl., wl. in Ä. u. W. — *N-Diäthylaminomethylisovaleramid*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus 15 g Isovaleramid in h. W., 11 g Diäthylamin und 12,5 g Formaldehyd. Hellgelbes Öl, l. in A., Ä., Chlf. und Bzl. Bildet meist schmierige Salze. Pikrat, $C_{10}H_{22}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. 132°. — *N-Piperidylmethylisovaleramid*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 10 g Isovaleramid, 8,4 g Piperidin und 8,4 g Formaldehyd. Hellgelbes, dickes Öl, ll. in A., Ä., Bzl. und W. Salze meist schmierig. Pikrat, $C_{11}H_{22}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Kristalle aus Aceton, F. 183°.

N-Methyloldiäthylacetamid. (Mitbearbeitet von **Eduard Spröngerts.**) *N-Methyloldiäthylacetamid*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 0,5 g K_2CO_3, 3,6 g Formaldehyd, 15 g W. und 5 g Diäthylacetamid. Prismen aus A., F. 87—88°. — *N-Diäthylaminomethyldiäthylacetamid*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus 5 g Diäthylacetamid, 3,2 g Diäthylamin und 3,6 g Formaldehyd. Halbfeste, weiße M. Saures Tartrat, $C_{11}H_{24}ON_2 \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Wärzchen aus Aceton, F. 67°. — *N-Piperidylmethyldiäthylacetamid*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 5 g Diäthylacetamid, 3,7 g Piperidin und 3,6 g Formaldehyd in h. W. Nadeln aus Essigester, F. 125°, l. in A., Ä., Bzl. — Chlorhydrat, F. 121°. — Bromhydrat, F. 145°.

Symm. N-Dimethyloldiäthylmalonamid. (Mitbearbeitet von **Eduard Spröngerts.**) *Symm. N-Dimethyloldiäthylmalonamid*, $(C_2H_5)_2C(CONHCH_2OH)_2$. Aus 5 g Diäthylmalonamid in 80 g W., etwas $Ba(OH)_2$ u. 5,3 g Formaldehyd. Blättchen aus Aceton, F. 141°, ll. in A. und W. — *Symm. N-Diformyldiäthylmalonamid*, $(C_2H_5)_2C(CONHCHO)_2$. Aus voriger Verb. durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Körnige Kristalle aus Aceton, F. 178°, wl. in W. und A., unl. in Ä. und Chlf. — *Di-* u. *Mono-N-diäthylaminomethyldiäthylmalonamid*, $(C_2H_5)_2C[CONH \cdot CH_2N(C_2H_5)_2]_2$ und $(C_2H_5)_2C(CONH_2)CONHCH_2N(C_2H_5)_2$. Aus 8 g Diäthylmalonamid in h. W. mit 7,4 g Diäthylamin und 8,5 g Formaldehyd. Erstere Verb. krist. aus Gasolin in Nädelchen vom F. 86°. Letztere ist unl. in Gasolin und krist. aus Ä., F. 109°. — *Di-* und *Mono-N-piperidylmethyldiäthylmalonamid*, $(C_2H_5)_2C(CONHCH_2NC_5H_{10})_2$ und $(C_2H_5)_2C(CONH_2)CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus 8 g Diäthylmalonamid, 8,7 g Piperidin und 8,5 g Formaldehyd. Erstere Verb. krist. aus CS_2. Tafeln, F. 115—119°. Letztere Verb. ist unl. in CS_2. Nadeln aus Aceton + Gasolin, F. 136—141°.

N-Dimethylolsuccinamid. (Mitbearbeitet von **Carl Ladisch.**) *N-Dimethylolsuccinamid*, $(-CH_2 \cdot CONHCH_2OH)_2$. Aus 4 g Succinamid, 6 g Formaldehyd, 6 g W. und 0,4 g K_2CO_3. Wärzchen aus W., F. 167° unter Zers., l. in A., unl. in W. — *Succinxylylendiamin*, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \end{matrix}$. Aus 2 g Dimethylolsuccinamid und

2 g Bzl. mit konz. H_2SO_4. Gelblich, amorph. F. ca. 225° unter Zers. — *o-Oxy-m-nitro-N-succinbenzylamin*, $[-CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(OH)]_2$. Aus 5 g p-Nitrophenol in konz. H_2SO_4 und 3,2 g Methylolsuccinamid. Weiße Kriställchen aus Nitrobenzol, F. 257°. Spaltet sich beim Erhitzen mit HCl in Bernsteinsäure und m-Nitro-o-oxybenzylamin. — *β-Oxynaphto-N-succinbenzylamin* (II.). 3,5 g β-Naphtol u. 2 g Dimethylolsuccinamid in verd. A. + HCl. Nädelchen aus A., F. 222—224°.

N-Methylolverbb. der Amide der Halogenfettsäuren. (Mitbearbeitet von **Carl Ladisch**.) *N-Methylolchloracetamid*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 2 g Monochloracetamid, 2 g Formaldehyd und 0,5 g HCl. Farbl. Prismen aus Aceton. — *N-Methyloltrichloracetamid*, $Cl_3C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 2 g Trichloracetamid u. 6 g Formaldehyd mit verd. H_2SO_4. Nadeln aus Bzl. — *N-Methylolbromacetamid*, $BrCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 1 g Bromacetamid, 1,3 g Formaldehyd u. 0,5 g konz. HCl. Kristalle aus Bzl., F. 94—95°. — *N-Methylol-α-brompropionsäureamid*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 3 g α-Brompropionsäureamid und 1,5 g Formaldehyd. Prismatische Nadeln aus Bzl., F. 93—95°. Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab. — *N-Methyloljodacetamid*, $CH_2J \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 1 g Monojodacetamid und 0,5 g Formaldehyd. Blättchen aus W., F. ca. 130°.

N-Methylolchloracetamid. (Mitbearbeitet von **Theodor Mauermayer**.) *N-Methylolchloracetamid*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 81 g Formaldehyd u. 100 g Chloracetamid. Prismen aus Aceton oder Blätter aus Benzol. F. 91—102°. — *Formylchloracetamid* (*Chloracetylaminoformaldehyd*), $ClCH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CHO$. Aus voriger Verb. durch Oxydation mit Chromsäuremischung. Körnige Kristalle aus A. F. 89—90°. Gibt keine Bisulfitverb. Reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. — *Methylenbischloracetamid*, $CH_2(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$. Aus Methylolchloracetamid und konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Blätter aus A. F. 175°; ll. in h. W.; sll. in h. A.; wl. in Ä. und Bzl. — *Methylisopropyloxy-N-chloracetylbenzylamin*, $C_6H_2(OH)^1(CH_3)^2(C_3H_7)^6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus 12,1 g Thymol und 10 g Methylolchloracetamid in A. + HCl. Nädelchen aus Chlf. + Bzl. F. 152—153°; sll. in h. A.; ll. in Eg. u. Chlf.; wl. in Bzl. — *m-Nitro-p-oxy-N-chloracetylbenzylamin*(?), $C_6H_2(OH)(NO_2)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus 16,9 g o-Nitrophenol, 100 g konz. H_2SO_4 und 15 g Methylolchloracetamid unter Kühlung. Hellgelbe Nädelchen aus A. F. 106—107°; ll. in h. A.; wl. in Ä. — *m-Nitro-o-oxy-N-chloracetylbenzylamin*, $C_6H_2(NO_2)(OH)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Analog aus p-Nitrophenol. Gelbliche Nädelchen aus Aceton. F. 185 bis 186°; ll. in A.; wl. in Bzl. und Ä. — *m-Nitro-o-oxy-N-diäthylglycylbenzylaminchlorhydrat*, $C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2HCl$. Aus voriger Verb. und Diäthylamin beim Erwärmen. Nädelchen aus absol. A. F. 199°; sll. in W.; ll. in A.; unl. in Ä. und Bzl. Die freie Base bildet gelbe Nädelchen aus A. F. 150°; ll. in W. — *p-Nitro-4-äthoxy-N-bischloracetylxylylendiamin*, $C_6H_2(NO_2)^1(OC_2H_5)^4(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$. Aus 6,8 g p-Nitrophenetol und 10 g Methylolchloracetamid mit 50 g H_2SO_4. Nädelchen aus A. F. 184°; zll. in A.; wl. in Chlf.; swl. in Ä. und Bzl. — *1-Nitro-4-äthoxyxylylendiamindichlorhydrat*, $C_6H_2(NO_2)^1(OC_2H_5)^4(CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2$. Aus voriger Verb. durch Kochen mit Salzsäure. Nädelchen aus verd. A., die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schm. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Verb. vom F. 176°, wahrscheinlich *1,4-Nitrophenetoldicarbonsäure*. — *1-Nitro-4-äthoxybisdiäthylglycylxylylendiamin*, $C_6H_2(NO_2)^1(OC_2H_5)^4[CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. Aus 10 g Nitroäthoxybischloracetylxylylendiamin u. 15 g Diäthylamin. Nadeln aus Essigester + Ä. F. 118—119°; sll. in A., Chlf., Bzl.; zwl. in h. W.; swl. in A. — *1,2-Dioxy-N-chloracetylbenzylamin*, $C_6H_3(OH)_2CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus 26 g Brenzkatechin und 30 g Methylolchloracetamid. Farblose Prismen aus W. F. 140—141°; sll. in A.; zll. in h. W.; swl. in Ä., Chlf., Bzl. — *1,2-Dioxybenzylaminchlorhydrat*, $C_6H_3(OH)_2CH_2 \cdot NH_2HCl$. Aus Chloracetyldioxybenzylamin beim Kochen mit verd. HCl. Nadeln aus Methylalkohol. F. 169°; sll in W. —

Metaborsaures 1,2-Dioxy-N-diäthylglycylbenzylamin, $C_6H_3(OH)_2CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2HBO_2$. Aus Chloracetyldioxybenzylamin und Diäthylamin und Behandeln des öligen Prod. mit einer alkoh. Lsg. von Borsäure. Amorphes, weifses Pulver. Zers. sich, ohne zu schm. — *1-Oxy-2-methoxy-N-chloracetylbenzylamin*, $C_6H_2(OH)^1(OCH_3)^2CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus Guajakol u. Methylolchloracetamid in A. + H_2SO_4. Nadeln aus W. F. 116—119°; sll. in A., Chlf.; swl. in W. — *1,4-Dioxy-N-bischloracetylxylylendiamin*, $C_6H_2(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$. Aus Hydrochinon u. Methylolchloracetamid. Bräunliche Nadeln aus verd. Eg. F. 235°; ll. in Eg.; wl. in A. — *1,2,3-Trioxy-N-bischloracetylxylylendiamin*, $C_6H(OH)_3(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$. Aus Pyrogallol und Methylolchloracetamid. Nadeln aus A. F. 190—191°; ll. in Eg.; wl. in A. und h. W. — *m-Chloracetylbenzylamincarbonsäure*, $C_6H_4(COOH)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus Methylolchloracetamid u. Benzoesäure. Nadeln aus A. F. 176°; ll. in A.; swl. in W.; swl. in Ä. u. Bzl. Liefert beim Kochen mit HCl *m-Benzylamincarbonsäure*. — *m-Chloracetylbenzylamincarbonsäureäthylester*, $C_6H_4(COOC_2H_5)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus Chloracetylbenzylaminsäure beim Kochen mit alkoh. HCl. Nadeln aus A. F. 86—87°. — *m-N-Piperidylglycylbenzylamincarbonsäureäthylester*, $C_6H_4(COOC_2H_5)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. Aus Chloracetylbenzylamincarbonester und Piperidin. Dickes Öl. Chlorhydrat, $C_{17}H_{24}N_2O_3HCl$. Prismen aus A. + Essigester. F. 135—136°; ll. in W. u. A.; unl. in Ä. — Jodhydrat. Nadeln vom F. 128°. — Perjodid. Rotbraune Nadeln vom F. 171°. — *m-N-Diäthylglycylbenzylamincarbonsäureäthylester*, $C_6H_4(COOC_2H_5)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus Chloracetylbenzylamincarbonester und Diäthylamin. Öl. — Pikrat, $C_{23}H_{27}N_6O_{16}$. Goldgelbe Blätter. F. 146°; zwl. in h. W.; wl. in Ä. und Bzl. — *N-Dichloracetylxylylendiamin-o-oxycarbonsäure*, $C_6H_2(COOH)^1(OH)^2(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$. Aus Salicylsäure und Methylolchloracetamid. Weifse Nadeln aus W. F. 196—197°; sll. in A.; swl. in W. — *p-Acetylamino-N-chloracetylbenzylamin*, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus Methylolchloracetamid u. Acetanilid in konz. H_2SO_4. Nadeln aus A. F. 206—207°; ll. in A. Liefert beim Kochen mit verd. HCl *p-Aminobenzylamin*. — *p-Acetylamino-N-diäthylglycylbenzylamin*, $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus p-Acetylaminochloracetylbenzylamin und Diäthylamin. Blättchen aus Essigester. F. 116—117°; ll. in A.; wl in Ä. — *1-Äthoxy-4-acetylamino-N-chloracetylbenzylamin*, $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH \cdot CO \cdot CH_3)^4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus Acetylphenetidin und Methylolchloracetamid mit H_2SO_4. Nädelchen aus verd. A. F. 179°; ll. in A.; swl. in Ä. und Bzl. Liefert beim Kochen mit HCl *1-Äthoxy-4-aminobenzylamindichlorhydrat*, $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH_2HCl)^4CH_2 \cdot NH_2HCl$. Nadeln aus Methylalkohol + Aceton. F. 276° unter Zers.; sll. in W. Die freie Base ist ein Öl vom Kp. ca. 300° unter Zers. und absorbiert CO_2. — *1-Äthoxy-4-acetylamino-N-diäthylglycylbenzylamin*, $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH \cdot CO \cdot CH_3)^4CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2N(C_2H_5)_2$. Aus der Chloracetylverb. mit Diäthylamin. Blättchen aus Essigester. F. 122°. — Chlorhydrat. Hygroskopische Blättchen. — *1-Äthoxy-4-laktylamino-N-chloracetylbenzylamin*, $C_6H_3(OC_2H_5)^1(NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3)^4CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Aus Methylolchloracetamid u. Laktyl-p-phenetidin in konz. H_2SO_4. Weifse Nadeln aus A. F. 116°; ll. in A. und Chlf.; unl. in Ä. und Bzl. — *1-Äthoxy-4-laktylamino-N-diäthylglycylbenzylamin*, $C_6H_3(OC_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3)CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus 10 g Äthoxylaktylamino-N-chloracetylbenzylamin und 4,7 g Diäthylamin. Schuppen aus Essigester. F. 131—132°; ll. in A., Chlf. und Bzl.; wl. in Ä. — *4-Chloracetylaminomethyl-1-phenyl-3-methylpyrazolon* (III.). Aus 2 g Methylolchloracetamid und 2,8 g 1,3-Phenylmethylpyrazolon. Farblose Nadeln aus W. F. ca. 187°; ll. in Eg., HCl und Alkali; sll. in A.; wl. in W.

N-Methyloltrichloracetamid. (Mitbearbeitet von **Mauermayer**.) *N-Methyloltrichloracetamid*, $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2OH$. Aus 2 g K_2CO_3, 60 g Formaldehyd und 100 g Trichloracetamid. Nadeln aus Bzl. F. 99—100°; wl. in h. W.; ll. in

den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Methylenbistrichloracetamid*, $CH_2(NH \cdot CO \cdot CCl_3)_2$. Aus Methyloltrichloracetamid und konz. H_2SO_4. Farblose Blätter aus A. F. 197°; ll. in Ä., Bzl. und Chlf. — *Methylendiamin*, $CH_2(NH_2)_2$, erhält man in Lsg. wenn man 10 g Methylenbistrichloracetamid u. Eiskühlung mit 50 g Kalilauge (1 : 1) zersetzt. Isolieren liefs sich die Verb. nicht, da sie sich leicht in Formaldehyd und NH_3 zers. Nachgewiesen wurde das Methylendiamin in Form seiner *Dibenzoylverb.* vom F. 220°. Mit Diäthylmalonchlorid entsteht statt des erwarteten Diäthylmalonylmethylendiamins (IV.) *Bisdiäthylmalonylmethylendiamin* (V.) und

III. $C_6H_5 \cdot N<\begin{matrix} CO-CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl \\ N=C \cdot CH_3 \end{matrix}$ IV. $(C_2H_5)_2C<\begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix}>CH_2$

Bisdiäthylmalonmethylendiamidsäure (VI.). Erstere Verb. bildet quadratische Blättchen aus A. F. 138°; ll. in A.; wl. in Ä.; unl. in Alkalien und SS. Aus dem Filtrat fällt durch HCl die zweite Verb. Sechseckige Schuppen aus verd. Eg. F. 189—190°; sll. in A.; wl. in W.; ll. in Alkalien. Beim Erhitzen über den F.

V. $(C_2H_5)_2C<\begin{matrix} CO \cdot N-CO \\ CH_2 \\ CO \cdot N-CO \end{matrix}>C(C_2H_5)_2$ VI. $(C_2H_5)_2C<\begin{matrix} COOH \; NH-CO \\ CH_2 \\ CO-NH \end{matrix}>C(C_2H_5)_2$ VII. $(C_2H_5)_2CH \cdot \begin{matrix} NH-CO \\ CH_2 \\ CO-NH \end{matrix} \cdot CHC_2H_5$

spaltet sie CO_2 ab u. geht in *Bisdiäthylacetylmethylendiamin* (VII.) über. (Liebigs Ann. **343**. 207—310. 20/12. [31/10.] 1905. München. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.)

Posner.

Richard B. Earle und **H. Louis Jackson**, *Die Einwirkung von Pyridin auf Salicylchloride.* Zur Erklärung der B. von Salicylsäure aus Natriumphenolat und CO_2 wird gewöhnlich angenommen, dafs zuerst gebildetes Natriumphenolcarbonat sich in Natriumsalicylat umlagert. Die Annahme liegt nahe, dafs bei dieser Umlagerung intermediär ein inneres Anhydrid oder Lakton der Salicylsäure entsteht:

$$C_6H_4<\begin{matrix} O-COONa \\ H \end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix} O \\ \end{matrix}>CO + NaOH = C_6H_4<\begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}.$$

(Die gegen diese Annahme von Lobry de Bruyn und Tijmstra, Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 385; C. **1905**. I. 677, vorgebrachten Tatsachen erscheinen den Vff. nicht beweisend.) Die intermediäre B. eines solchen Anhydrids wäre auch bei der B. von Natriumsalicylat und Phenetol beim Erhitzen von Phenyläthylcarbonat mit Natriumphenolat und bei der Umlagerung des Na-Salzes des Salols in das Na-Salz des Salicylsäurephenyläthers anzunehmen. Verss. zur Darst. von Anhydriden der Salicylsäure sind schon mehrfach beschrieben worden, doch stimmen die Angaben verschiedener Autoren über Salicylsäureanhydride nicht überein. Bei allen früheren Verss. zur Darst. von Salicylsäureanhydriden wurde die S. der Einw. wasserentziehender Mittel in der Wärme unterzogen. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, diese Anhydride beim Erwärmen sich polymerisieren, so erscheinen solche Verss. nicht aussichtsvoll. Vff. haben deshalb versucht, durch Abspaltung von HCl aus einem substituierten Salicylchlorid mittels Pyridin in der Kälte zu Anhydriden der Salicylsäure zu gelangen. Die Verss. wurden zunächst mit den leichter als Salicylchlorid selbst zugänglichen Chloriden der *3,5-Dichlor-* u. *3,5-Dibromsalicylsäure* ausgeführt. Diese Chloride wurden in geeigneten Lösungsmitteln gelöst, und die mit dem Lösungsmittel verd. berechnete Menge (1 Mol.) Pyridin zugefügt. Bei der Einw. von Pyridin auf 3,5-Dichlorsalicylsäure in Bzl. und in Chlf. bei —10° wurden nur gummöse MM. erhalten. Bei der Einw. in sd. Chlf. wurde eine in

allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unl., in Nitrobenzol und Anisol l. *Verbindung* erhalten, die bei der Elementaranalyse und bei der Best. des Molkulargewichts in Anisol auf die Formel $(C_6H_2Cl_2OCO)_4$ stimmende Zahlen gab. (Die Kp.-K. des Anisols wurde, da sich keine Angaben in der Literatur finden, experimentell mit Hilfe von sym. Trinitrobenzol ermittelt. K. = 4502.) Die Verb. stellt demnach ein Polymeres der gesuchten Substanz dar. Kurze, prismatische Kristalle (aus Nitrobenzol), F. ca. 330° unter Zers. Gibt mit $FeCl_3$ in A. keine Färbung und ist auffallend beständig. Geht beim Kochen mit konz., wss. KOH nur langsam in Lsg., wird aber durch alkoh. KOH sehr schnell verseift. Dies wird wahrscheinlich durch die vollkommene Unlöslichkeit in W. veranlaßt. 3,5-Dibromsalicylsäure gab die besten Resultate bei Einw. von Pyridin in Acetonlsg. bei —10°. Es scheint dann ein *Heptasalicyd* zu entstehen, doch steht nicht fest, ob die erhaltene Verb. einheitlich ist, weil sie ganz allmählich (zwischen ca. 123 u. 223°) schmilzt und durch Lösungsmittel verändert wird.

3,5-Dichlorsalicylsäure u. *3,5-Dibromsalicylsäure* wurden dargestellt durch Einw. von etwas mehr als der berechneten Menge Chlor, bezw. Brom auf Lsgg. von Salicylsäure in Eg. Die SS. wurden durch Erwärmen mit PCl_5 auf dem Wasserbade in die Chloride übergeführt. — *Dibromsalicylchlorid*, Kristalle (aus Lg.), F. 83 bis 85°. — Die Chloride beider SS. sind ziemlich unbeständig u. geben beim Kochen mit Lg. und auch beim Stehen im Vakuumexsikkator langsam HCl ab. Während der Einw. von Pyridin auf beide Chloride wurde eine auffallende Farbänderung beobachtet. Beim Zusatz der Pyridinlsg. nimmt die Fl. eine hellgelbe Färbung an, die schnell wieder verschwindet. In verschiedenen Lösungsmitteln bleibt die Färbung verschieden lange bestehen, am längsten, ca. 1 Minute lang, in Xylol. Vff. sind der Ansicht, daſs dieser Farbumschlag dadurch veranlaßt wird, daſs im ersten Stadium der Rk. durch Abspaltung von HCl ein o-chinonartiger Körper entsteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 104—14. Jan. Massachusetts Inst. of Technology.)

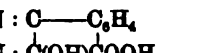
ALEXANDER.

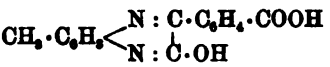
P. Gaubert, *Einfluſs färbender Stoffe in der Mutterlauge auf die Kristallgestalt.* Die aus wss. sd. konz. Lsg. durch langsame Abkühlung erhaltenen, nach (010) abgeplatteten und nach der Vertikalachse gestreckten Kristalle der *Phtalsäure*, $C_6H_4(CO_2H)_2$, ändern durch Zusatz organischer Farbstoffe ihre Gestalt. Methylenblau bewirkt weit stärkere Abplattung nach (010), Streckung nach der a-Achse und Sanduhrstruktur. Ähnlich wirken Fuchsin, Rosanilin, Bismarckbraun, Biebrichscharlach, doch werden die Kristalle durch Fuchsinfärbung den normalen ähnlicher. Malachitgrün verursacht Streckung nach der Kante (010)(212), Abplattung nach (010) und vorzügliche Sanduhrstruktur. Die Kristalle werden dabei höchstens einige mm groſs, während die mit Methylenblau gefärbten 2 cm erreichen. Entsprechend wirken Methylengrün und -violett. Die mit Diphenylaminblau gefärbten immer kleinen Kristalle gruppieren sich so, daſs ihre Vertikalachsen parallel laufen, dabei ist (010) wenig entwickelt. Alle künstlich gefärbten Kristalle sind pleochroitisch. Vom Methylenviolett wird $^1/_{200}$, vom Methylenblau $^1/_{170}$, vom Safranin $^1/_{180}$, vom Bismarckbraun $^1/_{230}$ ohne merkliche Änderung von D. und F. aufgenommen. (C. r. de l'Acad. des sciences **142**. 219—21. [22/1.*].)

HAZARD.

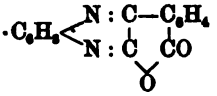
C. Manuelli und **C. Maselli**, *Kondensation der o-Diamine mit Phtalonsäure.* (Vergl. MANUELLI und SILVESTRI, Gaz. chim. ital. **34**. I. 493; C. **1904**. II. 457.) Beim 24-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phtalonsäure mit Äthylendiamin in absolutem A. im sd. Wasserbade entsteht fast theoretisch das *Kondensationsprod.* $C_{11}H_{10}O_3N_2$ (Formel I.), weiſse M., F. 176° unter Zers., l. in W. u. A., aber aus diesen Lösungsmitteln nicht umkristallisierbar, fast unl. in den üblichen Solvenzien. Die wss. Lsg. der S. zers. $CaCO_3$ u. $BaCO_3$; ihre Lsg. gibt mit $Pb(NO_3)_2$

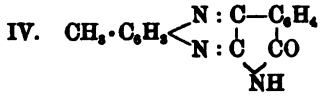
und $AgNO_3$ amorphe, weiße Ndd.; das Ag-Salz, $C_{11}H_9O_3N_2Ag_2$, verändert sich am Licht nur langsam. — Aus absolut alkoh. Lsgg. von Toluylen-o-diamin-1,3,4 und Phtalonsäure beim 24-stdg. Kochen im Wasserbade am Rückflußkühler entsteht die *Tolyloxychinoxalinsäure*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$ (Formel II.), die auch aus der sd., wss. Lsg.

I. 

II. 

der Phtalonsäure u. der konz. Lsg. des Toluylendiaminchlorhydrats erhalten wurde. Weißes Kristallpulver, F. 245° unter starker Zers. Die wss. Lsg. zers. in der Wärme Erdalkalicarbonate. Ca-Salz, $(C_{16}H_{11}O_3N_2)_2Ca + 8H_2O$. Nadeln. Beim Erhitzen der S. im Metallbade auf 250° liefert die S. unter Wasserabspaltung das entsprechende *Lakton*, $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (Formel III.), aus Bzl. und A. lange Prismen oder iridisierende Schuppen, F. 225°. Beim 2-stdg. Erhitzen mit etwa 50 ccm einer gesättigten, alkoh. NH_3-Lsg. auf 100° liefert das Lakton (2 g) im Einschmelzrohr die entsprechende *Iminoverb.*, $C_{16}H_{11}ON_3$ (Formel IV.), dünne, schwach gelbliche Nadeln,

III. 

IV. 

F. 303°, wl. in A. Au-Salz, $C_{16}H_{11}ON_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, schwach gelbe, glänzende Prismen, und Pt-Salz, $(C_{16}H_{11}ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe, nadelförmige Kristalle. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phtalonsäure und Nitrotoluidin in absolut alkoh. Lsg. entstehen im Einschmelzrohr bei 150° nur ganz geringe Mengen eines *Kondensationsprod.* $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 198°, l. in Alkalien und Alkalicarbonaten. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 572—79. 5/2. 1906. [25/6. 1905.] Rom. Chem. Lab. d. öffentl. Gesundheitsamtes.)

ROTH-Breslau.

R. Stoermer und **W. König**, *Über 1- und 2-Aminocumaran* (*Cumaranamin*). (*XVIII. Mitteilung aus dem Cumarongebiet.*) Nachdem alle Verss., im Furankern aminierte Cumarone darzustellen, fehlgeschlagen waren (vgl. STOERMER, RICHTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2094; C. **97**. II. 853; STOERMER, CALOV, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 771; C. **1901**. I. 946), haben Vff. nunmehr die Darst. der Aminocumarane in Angriff genommen, sind aber nur beim 2-Aminoderivat zum Ziel gelangt. — I. Derivate des 1-Aminocumarans. Diese Base sollte aus der entspr. S. nach dem Verf. von CURTIUS gewonnen werden; die als Ausgangsmaterial dienende *Hydrocumarilsäure* (*Cumaranilsäure*) (I.) ließ sich — besser als nach FITTIG u. EBERT — in der Weise darstellen, daß *Cumarilsäure* (II.) in alkal. Lsg. durch überschüss. 2% Na-Amalgam reduziert wurde. Die S. (Ausbeute ca. 90% der Theorie) schm. bei 116,5°; da sie in W. zll. ist, muß die wss. Lsg. des Rohprod. wiederholt ausgeäthert werden. — Der Äthylester destilliert bei 273° u. erstarrt dann zu Kristallen vom F. 23°. — Durch 2-stünd. Kochen mit Hydrazinhydrat geht er in *Cumaranilsäurehydrazid*, $C_9H_{10}O_2N_2$, über; Nadeln aus A.; F. 148°; leicht sublimierbar; in W. und anderen Solvenzien viel leichter l. als das analoge Cumarilsäurederivat; zll. in A. — Die Umwandlung dieser Verb. in das Azid bereitete unerwartete Schwierigkeiten; wurde nach dem üblichen Verf. gearbeitet, so entstand *Dicumaranilsäurehydrazid*, $C_9H_7O \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_9H_7O$; bei 229—230° schm. Nädelchen; unl. in W., wl. in k. A.; sehr schwer verbrennlich. — Die salpetrige S. hatte hier ausnahmsweise so gewirkt, wie sonst Jod oder HgO auf Monohydrazide zu reagieren pflegen, u. in der Tat konnte die gleiche Umwandlung auch leicht mit Jod erreicht werden. — Die B. des Dihydrazids dürfte so zu erklären sein, daß primär gebildetes Azid auf noch unverändertes Monohydrazid nach folgender Gleichung einwirkte:

$$C_9H_7O\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 + N_2\cdot CO\cdot C_9H_7O = (C_9H_7O\cdot CO)_2(NH)_2 + N_2H;$$

dementsprechend gelang es, das *Hydrocumarilsäureazid* zu fassen, wenn man die Ausscheidung des Stickstoffwasserstoffsäurederivats durch Anwendung der doppeltmolekularen Menge Nitrit beschleunigte. Das Azid $C_9H_7O_2N_3$ entstand dann meist zu etwa 70% der Theorie in voluminösen Flocken, die bei 32° schm. und beim Erhitzen auf dem Pt-Blech verpufften; unl. in W.; sll. in Ä., A., Bzl. — Beim Kochen mit A. wandelt sich das Azid unter N-Entw. glatt in *1-Carboxäthylaminocumaran*, $C_9H_7O\cdot NH\cdot COOC_2H_5$, um; F. 105°; wl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl., CS_2. Mit Phenol in Bzl.-Lsg. entstand *Phenylurethylcumaran*, $C_{15}H_{13}O_2N$; Blättchen; F. 151°. — Durch Kochen mit W. ging das Azid in *Dicumaranylharnstoff*, $C_9H_7O\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_9H_7O$, über; mikrokristallin. Pulver vom F. 205°. — Mit Anilin bildete sich *Cumaranilsäurephenylamid*, $C_{15}H_{13}O_2N$; glänzende Schüppchen aus verd. A.; F. 104°. — Mannigfach variierte Verss. zur Gewinnung des 1-Aminocumarans aus den beschriebenen Derivaten blieben erfolglos, bezw. führten zum *Cumaron*, welches durch einen Zerfall des primär entstandenen Amins nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\rangle CH\cdot NH_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}\rangle CH + NH_3$$

entstanden zu denken ist. — Auch die Anwendung der HOFMANNschen Rk. auf das *Cumaranilsäureamid*, das beim Schütteln des Methylesters mit konz. Ammoniak in Blättchen vom F. 148—149° ausfiel, hatte das gleiche Resultat.

II. 2-Aminocumaran (Isocumaranamin). Als Ausgangsmaterial diente nach dem Verf. von STOERMER u. BARTSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3177; C. **1901**. I. 32) dargestelltes *Cumaranon*, bezw. dessen bei 159° schm. *Oxim*. Letzteres wurde in alkoh.-essigsaurer Lsg. mit 2%ig. Na-Amalgam reduziert, wobei die Fl. stets sauer erhalten werden mußte. 15 g Oxim lieferten so 6,1 g reines *2-Aminocumaran*. Ziemlich dickfl., stark basisches Öl; Kp_{15}. 122°, Kp_{20}. 133°; D^{17}. 1,1303; n_D = 1,5645; Mol.-Refr. 38,86; färbt sich bald gelblich; riecht süßlich u. zugleich aminähnlich; ll.; flüchtig mit Wasserdampf. — Chlorhydrat, $C_9H_9ON\cdot HCl$. Nadeln aus Ä. + HCl-Gas; F. 226° unter Zers. — Pt-Salz, $(C_9H_9ON\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbrote, derbe Kristalle aus W.; färbt sich bei 220° braun, zeigt aber keinen F. — Au-Salz, $C_9H_9ON\cdot HAuCl_4$. Gelbe Blättchen aus W.; F. 161° unter Zers. — Mit Chlorkohlensäureester reagiert die äth. Lsg. der Base unter B. von *2-Carboxäthylaminocumaran* (*2-Urethylcumaran*), $C_9H_7O\cdot NH\cdot COOC_2H_5$. Nadeln aus verd. A.; F. 101,5°; unl. in k. W., ll. in A. und Ä. — Der *2-Cumaranylphenylharnstoff*, $C_9H_7O\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, entsteht aus der Base u. Phenylisocyanat in Ä. fast momentan; Nadeln aus schwach verd. A.; F. 204°. — Beim Erhitzen für sich zerfällt das salzsaure Aminocumaran in *Cumaron* und Salmiak; mit konz. HCl tritt die gleiche Spaltung erst bei 120—130° ein, während das 1-Aminocumaran in analoger Weise schon im Momente des Entstehens zerlegt wird. — Läßt man salpetrige S. auf eine Lsg. des Aminchlorhydrats reagieren, so erfolgt in der Kälte keine Einw., während beim Erwärmen Cumaron übergeht; eine ganz abnorme Rk. tritt bei Ggw. überschüssiger, salpetriger S. ein: Unter lebhafter Gasentw. bildet sich der *Salpetrigsäureester des 2-Oxycumarans* (*2-Cumaranols*) (III.); Blättchen aus verd. A.; F. 65°; wl. in W.,

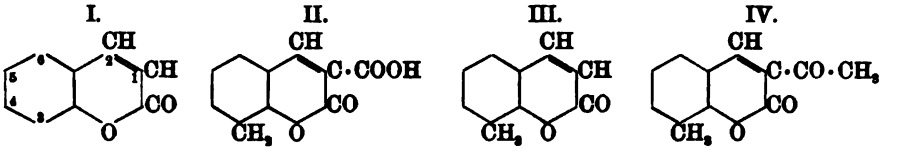
I. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\rangle CH\cdot COOH$ II. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}\rangle C\cdot COOH$ III. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\cdot O\cdot NO\\O\end{matrix}\rangle CH_2$

ll. in A., Ä., Lg.; zerfällt beim Erhitzen, sowie beim Erwärmen mit 10%ig. HCl oder Kochen mit W. in Cumaron und HNO_2. — Nur in 2 Fällen ist es gelungen, kleine Mengen einer Substanz zu gewinnen, in welcher das gesuchte *Cumaranol* vorzuliegen scheint. Als Vff. den Salpetrigsäureester in verd. k. NaOH l., sofort

mit HCl ansäuerten und ausätherten, beobachteten sie eine kristallin., N-freie Substanz vom F. 77°, die beim Erhitzen mit W. Cumaron lieferte, aber selbst im Vakuum äufserst rasch verschmierte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 492—99. 10/2. [31/1.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ph. Chuit und **Fr. Bolsing**, *Neue Cumarine und einige ihrer Derivate.* Bei der Darst. der neuen Cumarine benutzten Vff. in der Regel das Verf. von KNOEVENAGEL, welches in der Kondensation der o-Aldehyde der 3 Kresole mit Malonsäure, bezw. Acetessigester in Ggw. von Anilin oder Piperidin besteht. Hinsichtlich der Nomenklatur folgten Vff. dem Vorschlage von SIMONIS und WENZEL (I.). — 1. o-Kresol als Ausgangsmaterial: *3-Methylcumarincarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4$ (II.), aus 27,2 g o-Homosalicylaldehyd, 20,8 g Malonsäure und 4 g Anilinchlorhydrat bei 130°, weifse Nadeln aus Bzl., F. 142—143°, ll. in h. Bzl., CCl_4 und Eg., zwl. in k. Bzl. und CCl_4, wl. in k. Eg., l. in sd. W., swl. in h. PAe., unl. in k. PAe., l. in A. von 14° zu 2,28%; Ausbeute 80%. — *3-Methylcumarincarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{12}O_4$, durch 24-stdg. Einw. von 13,6 g o-Homosalicylaldehyd auf 16 g Malonester bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von 2 Tropfen Piperidin, weifse, geruchlose Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 81°, ll. in A., Bzl., CCl_4, unl. in PAe. und k. W., wl. in h. W. — *3-Methylcumarin*, $C_{10}H_8O_2$ (III.), durch Erhitzen von 3-Methylcumarincarbonsäure unter n. Druck, weifse, schwach nach Cumarin riechende Nadeln aus A., F. 109—110°, Kp_{20}. 178°, ll. in h. A., h. CCl_4, k. Bzl. und Ä., wl. in sd. W., k. A. und k. CCl_4; Ausbeute sehr schlecht. — *3-Methylacetocumarin*, $C_{12}H_{10}O_3$ (IV.), durch 12-stdg. Erhitzen von 16 g o-Homosalicylaldehyd und 16 g

I. II. III. IV.



Acetessigester in Ggw. von 2 Tropfen Piperidin, schwach gelbliche, geruchlose Nadeln aus A., F. 125,8—126,2°, ll. in h. A. und k. Bzl., wl. in h. PAe., fast unl. in k. PAe. und W. *Phenylhydrason*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, dunkelgelbe Nadeln aus Nitrobenzol + A., F. 168—169°, swl. in h. A. *Oxim*, $C_{12}H_{11}O_3N$, gelblichweifse Nadeln aus sd. A., F. 212—213° unter Zers., schwärzen sich bereits vor dem F. *Semicarbason*, $C_{13}H_{13}O_3N_3$, gelbliche Kristalle aus Nitrobenzol, schwärzen sich gegen 220°, F. 224—225° unter Zers.

2. m-Kresol als Ausgangsmaterial: Bei einer Nachprüfung der Rk. von TIEMANN und SCHOTTEN fanden Vff., dafs bei der Einw. von Chlf. und KOH auf m-Kresol neben p-Homosalicylaldehyd 2 o-Oxyaldehyde, nämlich Methylphenol-3-methylal-4, F. 59°, und Methylphenol-3-methylal-2, F. 31,5°, entstehen, wodurch der F. 90° des von H. SCHMIDT (Diss. Rostock) aus dem m-Homosalicylaldehyd nach dem PERKINschen Verf. dargestellten Methylcumarins seine Erklärung findet. — *4-Methylcumarincarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4$, aus Methylphenol-3-methylal-4 u. Malonsäure, weifse Blättchen, F. 198,8—199,8°, swl. in sd. W., ll. in sd. Eg., l. in A. von 14° zu 0,45%. — *4-Methylcumarincarbonsäureäthylester*, weifse Blättchen aus verd. A., F. 101,5—102,5°, unl. in PAe., ll. in h. A. — *4-Methylcumarin*, $C_{10}H_8O_2$, durch Zers. der Carbonsäure zwischen 250 und 300°, weifse Blättchen aus verd. A. von ziemlich starkem Cumaringeruch, Kp_{11}. 171,5°, F. 125,8—126,4°, l. in h. A., swl. in k. A., wl. in sd. W. In weit besserer Ausbeute wurde dieses Methylcumarin nach dem PERKINschen Verf., d. i. durch 4-stdg. Erhitzen von 10 g Methylphenol-3-methylal-4, 13 g Na-Acetat und 16 g Essigsäureanhydrid im Rohr auf 220°, erhalten.

— *4-Methylacetocumarin*, $C_{12}H_{10}O_3$, weiſse, geruchlose Nadeln aus A., F. 156—157°, swl. in h. A. *Oxim*, $C_{12}H_{11}O_3N$, gelbe Nadeln aus A., F. 224° unter Zers., schwärzen sich bereits vor dem F., wl. selbst in h. A.

6-Methylcumarincarbonsäure, $C_{11}H_8O_4$, aus 13 g Methylphenol-3-methylal-2, 12 g Malonsäure und 2 g Anilinchlorhydrat, weiſse Nadeln aus A., F. 162,5—163°, l. in A. von 14° zu 1%. Bessere Ausbeuten werden erzielt, wenn man den Umweg über den Ester wählt. — *6-Methylcumarincarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{12}O_4$, weiſse Nadeln aus verd. A., F. 122—122,5°, swl. in k. verd. A. — *6-Methylcumarin*, $C_{10}H_8O_2$, durch Zers. der Carbonsäure, besser jedoch nach dem PERKINschen Verf., weiſse Nadeln von sehr schwachem Cumaringeruch, F. 65—65,5°, Kp_{12}. 173—174°, wl. in PAe., ll. in A., Ä., Bzl., CCl_4, sl. in h. W., wl. in k. W., kristallisiert aus Bzl. mit 1/4 Mol. Kristallbenzol, F. 56,5—57°. — *6-Methylacetocumarin*, $C_{12}H_{10}O_3$, gelbliche Nadeln aus A., F. 115°, sll. in h. A. *Oxim*, $C_{12}H_{11}O_3N$, weiſse Nadeln, F. 214° unter Zers., wl. selbst in sd. A.

3. p-Kresol als Ausgangsmaterial: *5-Methylcumarincarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4$, aus p-Homosalicylaldehyd und Malonsäure in Ggw. von Anilin oder Piperidin, gelblichweiſse Nadeln aus A., F. 166,8°, unl. in k. W., ll. in h. Eg., l. in A. von 14° zu 1,22%; Ausbeute 84%. — *5-Methylcumarincarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{12}O_4$, durchscheinende, geruchlose Tafeln aus A., F. 103—104°, ll. in Bzl., l. in A. und Ä., swl. in PAe. und sd. W. — *5-Methylcumarin*, $C_{10}H_8O_2$, durch Zers. der Carbonsäure bei 300—310°, dagegen nicht nach dem PERKINschen Verf., weiſse Nadeln aus A., F. 74,2°, Kp_{735}. 303°, Kp_{14}. 174°, ll. in Bzl., Ä., h. A., h. CCl_4, wl. in h. W. und h. PAe.; Ausbeute 86%. Dieses Homocumarin besitzt den stärksten Geruch unter seinen Isomeren und einen nachhaltigeren Geruch als das gewöhnliche Cumarin. Die Stärke des Geruches nimmt vom 4- zum 3- und 6-Methylcumarin ab. — *5-Methylacetocumarin*, $C_{12}H_{10}O_3$, gelblichweiſse Blättchen aus A., F. 128—128,4°, ll. in h. A., wl. in k. A. *Phenylhydrason*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, dunkelgelbe Nadeln aus A., F. 193—194°, swl. in A., wl. in Ä. *Oxim*, $C_{12}H_{11}O_3N$, gelbes Kristallpulver aus Nitrobenzol, F. 219° unter Zers., schwärzt sich bereits vor dem F., fast unl. in h. A., Ä., Bzl., CCl_4. *Semicarbason*, $C_{13}H_{13}O_3N_3$, weiſse Kristalle aus Nitrobenzol, F. 214° unter Schwärzung, fast unl. in A. und Essigester. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 76—90. 5/2. Genf. Lab. von CHUIT, NAEF & CIE.) DÜSTERBEHN.

John Theodore Hewitt und **Herbert Victor Mitchell**, *Azoderivate des 4,6-Dimethylcumarins*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 344.) *Benzolazo-4,6-dimethylcumarin*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$, entsteht, wenn man 1,7 g Dimethylcumarin mit Kalilauge bis zur völligen Lsg. kocht und nach dem Abkühlen mit Phenyldiazoniumlsg. aus 0,93 g Anilin, 0,72 g $NaNO_2$, 3 ccm konz. HCl und Eis versetzt und ansäuert. Orangerote Nadeln aus A., F. 199—200°, l. in A., Chlf., unl. in PAe. und in k. Alkali. Beim Kochen entsteht Lsg. eines Azocumarinats. — *o-Nitrobenzolazo-4,6-dimethylcumarin*, $C_{17}H_{13}O_4N_3$, entsteht analog. Scharlachrote Nadeln aus Chlf., F. 250° unter Zers., l. in Chlf. u. Pyridin, wl. in A. — *m-Nitrobenzolazo-4,6-dimethylcumarin*. Rötlichbraune Tafeln aus Chlf. (mit 1 Mol. Chlf., das leicht entweicht). F. getrocknet 212°, l. in Eg., zwl. in A. — *p-Nitrobenzolazo-4,6-dimethylcumarin*. Braune Kriställchen aus Chlf., F. 229°, l. in Pyridin, wl. in Bzl., unl. in PAe. (J. Chem. Soc. London **89**. 13—17. Jan. East London College.) POSNER.

P. Freundler, *Über das Cyklohexylaceton*. (Vergl. FREUNDLER und DAMOND, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 593; C. **1905**. II. 1429.) Die Darst. des Cyklohexylacetons gelang weder durch Kondensation von Chlorcyklohexan, bezw. Jodcyklohexan mit Natriumacetessigester, noch durch Einw. von Chloraceton auf das Mg-Derivat des Chlorcyklohexans. Bei der Kondensation des Acetonitrils mit dem

Mg-Derivat des Hexahydrobenzylchlorids, -bromids oder -jodids bildeten sich an Stelle des erwarteten Ketons als Hauptprodd. der Rk. *Methylcyklohexan*, Kp. 101 bis 103°, u. ein KW-stoff $C_{14}H_{26}$, Kp. 263—264°, höchstwahrscheinlich *Dicyklohexyläthan*. — Das einzige Verf., welches das gesuchte Keton in mäfsiger Ausbeute lieferte, bestand in der Kondensation des Hexahydrobenzylmagnesiumjodids mit Acetaldehyd und Oxydation des entstehenden sek. A. durch Chromsäuregemisch:

$$C_6H_{11}\cdot CH_2MgJ + CH_3CHO = C_6H_{11}\cdot CH(CH_3)\cdot OMgJ,$$
$$C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_3 + O = H_2O + C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3.$$

Sek. Cyklohexylpropylalkohol, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_3$, Fl. von ziemlich angenehmem Geruch, Kp. 201—202°, wl. in W.; Ausbeute 40%. — *Cyklohexylaceton*, $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, Fl. von kaum kampferartigem Geruch, Kp. 197°, bildet eine swl. Bisulfitverb.; *Semicarbason*, F. 182,5°.

Das *Hexahydrobenzylchlorid* bildet sich in gewissen Mengen beim Erhitzen des A. mit HCl im Rohr, doch ist die Trennung des Chlorids, Kp. 161°, vom Alkohol, Kp. 182°, eine recht schwierige; die Einw. von PCl_5 führt vor allem zur B. von Phosphorverbb. Das *Hexahydrobenzylbromid* kann mit Hilfe von PBr_3 überhaupt nicht in reinem Zustande erhalten werden. Das *Hexahydrobenzyljodid*, $C_6H_{11}\cdot CH_2J$, Kp_{18-19}. 97—99°, läfst sich dagegen bequem durch Einw. von PJ_3 oder von Jod und rotem P auf Hexahydrobenzylalkol in einer Ausbeute von 76, bezw. 66% darstellen. Der *Hexahydrobenzylalkohol* wurde nach dem Verf. von SABATIER und SENDERENS unter Einhaltung der bei der Darst. des rac. Amylalkohols (S. 130) angegebenen Arbeitsweise in einer Ausbeute von 66%, berechnet vom Bromcyklohexan, gewonnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 343—45. [5/2.*]. DÜSTERB.

A. Haller u. **F. March**, *Über das Drehungsvermögen des Hexahydrobenzyliden- und Önanthylidenkampfers und der korrespondierenden gesättigten Derivate, verglichen mit demjenigen des Benzyl- und Benzylidenkampfers.* Zur Darst. des *Hexahydrobenzylidenkampfers* (I.) erhitzt man eine Lsg. von 25 g Kampfer in 100 g wasserfreiem Ä. 12 Stunden mit 6,5 g fein pulverisiertem Natriumamid im H-Strome am Rückflufskühler, destilliert den Ä. ab, erhitzt den Rückstand 1 Stunde im Ölbade auf 150°, gibt zum resultierenden Na-Derivat 100 g Ä. und nach u. nach unter Abkühlen 38 g Hexahydrobenzaldehyd, worauf man das Gemisch 24 Stdn. sich selbst überläfst und dann in üblicher Weise aufarbeitet. Grofse, farblose Kristalle aus PAe., F. 49°, Kp_{16}. 184—186°, ll. in Ä. u. PAe., unl. in W., $[\alpha]_D^{15}$ in alkoh. Lsg. = +131° 39′ ($[\alpha]_D^{15}$ des Benzylidenkampfers = +425° 11′, des Benzylkampfers = +144° 00′). — *Hexahydrobenzylkampfer*, $C_{17}H_{28}O$, durch Reduktion des Hexahydrobenzylidenderivats mittels 2%ig. Na-Amalgams in alkoh., schwefelsaurer Lsg., farblose Fl., Kp_{24}. 192°, kristallisiert in einer Kältemischung nicht. $[\alpha]_D^{15}$ in alkoh. Lsg. = +55° 07′.

Die Darst. des Önanthylidenkampfers gelang nach dem bei der Darst. des Hexahydrobenzylidenkampfers benutzten Verf. nicht, weshalb der umgekehrte Weg über den Önanthylkampfer eingeschlagen wurde. — *Önanthylkampfer*, $C_{17}H_{30}O$, durch Einw. von n. Heptyljodid auf Natriumkampfer in Ggw. von Toluol, farbloses Öl, Kp_{25}. 190°, $[\alpha]_D^{15}$ in alkoh. Lsg. = +51° 13′. — *Önanthylidenkampfer* (II.), durch

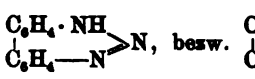
I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\|\\C:CH\cdot C_6H_{11}\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\|\\C:CH\cdot C_6H_{13}\end{matrix}$

Behandeln des Önanthylkampfers mit 2 Mol. Brom u. Erhitzen des Bromderivats mit Diäthylanilin, farbloses Öl, Kp_{20}. 180—182°, $[\alpha]_D^{15}$ in alkoh. Lsg. = +136° 40′.

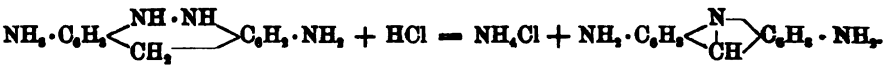
Die erhaltenen Werte lassen erkennen, dafs im Benzylidenkampfer und seinen

Analogen, wie in den Benzylkampfern der ungesättigte Charakter des Benzolkernes es ist, der die Erhöhung des Drehungsvermögens des mit diesem Kerne verbundenen a. Mol. bewirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 316—20. [5/2.*].) DÜSTERBEHN.

W. Vaubel und **O. Scheuer**, *Zur Kenntnis von Triimiden, bezw. Azoimiden der Benzidinreihe.* In dem DRP. 51576 beschreiben H. BAUM, bezw. Farbenfabriken vorm. FR. BAYER & Co. eine Reihe von Diazoaminoverbb., welche aus Benzidin und ähnlichen Diaminen erhältlich sind, und deren einfachster Vertreter durch nebenstehende Konstitutionsformel dargestellt wird. Die Vff. haben nun aus *Tetrabrombenzidin* und aus *Dibromtolidin* die *Azoimide* hergestellt. Sie entsprechen den Formeln $C_{12}H_6N_8Br_4$, bezw. $C_{14}H_{10}N_8Br_2$, bilden graubraune bis braune Pulver, die sich ohne scharfen F. beim Erhitzen zers. und auch beim Erwärmen mit SS. leicht zers. werden. (Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 61—62. 15/2. Darmstadt. Lab. von Dr. W. VAUBEL.) PRAGER.

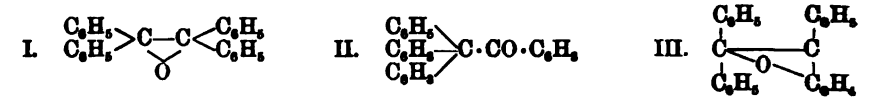


H. Duval, *Reduktionsversuche in der Diphenylmethanreihe.* Trägt man eine Lsg. von 2 g *Azodiaminodiphenylmethan* (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 198; C. **1905**. II. 770) in etwas angesäuertem W. in eine Lsg. von 10 g $SnCl_2$ in 35 g konz. HCl ein, dampft zur Trockne, fällt aus der wss. Lsg. des Rückstandes das Sn durch H_2S aus, engt das Filtrat im Vakuum ein und macht alkal., so kristallisiert aus der h. Lsg. das *Tetraminodiphenylmethan*, $(NH_2)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$, weiße Kristalle aus W., l. in W. u. A., unl. in Ä., aus. — *Tetrabenzoylderivat*, F. 275°, wl. in A., unl. in W. Reduziert man dagegen 5 g der erwähnten Azoverb. mittels 12 g Zinkstaub in Ggw. von 200 g W. und 20 g Kalilauge, gießt die farblose Fl. in 250 ccm konz. HCl, setzt weitere 150 ccm konz. HCl hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so kristallisiert das Chlorhydrat des p-Diaminoakridins in roten Nadeln aus, die bei der Zers. durch Kalilauge das freie *p-Diaminoakridin*, gelbe Nadeln aus A., F. 284°, l. in sd. W. u. A., vor allem in Pyridin, liefern:



Die Salze, besonders das Nitrat, sind in stark angesäuertem W. swl. Dieses Diaminoakridin ist identisch mit dem von GRAM, später von SCHÖPF beschriebenen. Das korrespondierende Hydrazoderivat ließ sich nicht in reiner Form isolieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 341—42. [5/2.*].) DÜSTERBEHN.

Friedrich Wertheimer, *Über die Konstitution des α- und β-Benzpinakolins.* Nach ZINCKE u. THÖRNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 68) hat *α-Benzpinakolin* die Formel I., *β-Benzpinakolin* die Formel II. Vf. prüft, ob das Verhalten der beiden Körper diesen Formeln entspricht, und kommt zu dem Schluß, daß das *β*-Benzpinakolin ein Oxyd ist, vielleicht von der Formel III. Es verhält sich in keinem Fall wie ein Keton, ausgenommen bei der Spaltung mit alkoh. KOH, die zu Tri-

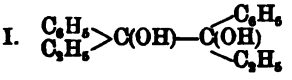


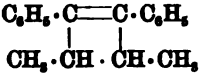
phenylmethan und Benzoesäure führt. Mit CrO_3 und Eg. erhält man zwar Triphenylcarbinol und Benzoesäure, nicht aber Triphenylessigsäure, die ebenfalls entstehen müßte, wenn das *β*-Benzpinakolin Ketonstruktur hätte. Die Annahme eines 1,2-Oxyds ist unwahrscheinlich, da beim Erhitzen mit W. auf 190—200° kein Benz-

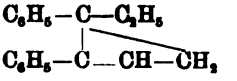
pinakon regeneriert wird. Die leichte Umwandelbarkeit des α-Pinakolins in die β-Verb. und der Umstand, daſs man aus beiden dasselbe Tetranitroderivat erhält (BILTZ, LIEBIGs Ann. **296**. 237), deuten auf eine ziemlich gleichartige Konstitution der beiden.

Experimenteller Teil. Das nach PAAL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 911) entstehende Gemisch von α- und β-Benzpinakolin hat den F. 158,5—159°; F. der α-Verb. 203°, der β-Verb. 178,5°; beide sind kristallisiert weiſs, geschm. dunkelgelb bis hellbraun u. nehmen beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Beide lassen sich mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. nicht oxydieren, ebensowenig durch Al-Amalgam in wss. A. reduzieren. β-Benzpinakolin wird auch durch Zn-Staub und Eg. nicht verändert, während die α-Verb. hierdurch in das bei 159° schm. Gemisch der beiden übergeht. Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, Zinkäthyl und Hydroxylamin wirken auf die beiden Isomeren nicht ein, ebensowenig W. bei 190 bis 200°. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1533—44. 30/12. [12/10.*] 1905. Wien. Chem. Univ.-Lab. v. LIEBEN.) BLOCH.

Hedwig Stern, *Über das Pinakon aus Äthylphenylketon.* Das aus Äthylphenylketon u. Na in K_2CO_3-Lsg. in schlechter Ausbeute entstehende *Pinakon* $C_{18}H_{22}O_2$ (I.), bildet weiſse, glänzende Tafeln (aus A.), F. 132°, ll. in A., Ä., Aceton, Toluol, CS_2, unl. in W. Verss. zum Nachweis der OH-Gruppen lieferten kein klares Ergebnis:

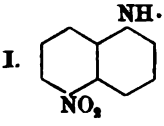
I. 

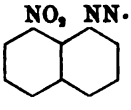
II. 

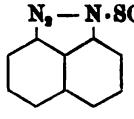
III. 

mit Essigsäureanhydrid, sowie mit Zinkäthyl erfolgt keine Veränderung. Mit CrO_3 in Eg. entsteht *Äthylphenylketon*. 20%ig. H_2SO_4 liefert auf dem Wasserbade oder bei 170° kein Pinakolin. Mit sd. Acetylchlorid erhält man einen *KW-stoff* $(CH)_x$, wahrscheinlich $C_{18}H_{18}$ = II. oder III.; weiſse, glimmerartige Blättchen, F. 99°; Kp_8. 158°; addiert 2 Atome Br. Das *Br-Additionsprod.* bildet gelbe Kristalle, l. in CS_2, zers. sich bei 90° unter Braunfärbung. (Monatshefte f. Chemie **26**. 1559—67. 30/12. [26/10.*] 1905.) BLOCH.

Gilbert Thomas Morgan u. **Frances Mary Gore Micklethwait**, *Die Diazoderivate der 1,5- u. 1,8-Benzolsulfonylnaphtylendiamine.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 363.) *Benzolsulfonyl-5-nitro-α-naphtylamin*, $C_{16}H_{13}O_4N_3S$ (I.), erhält man aus 5-Nitro-α-naphtylamin (1 g) in Pyridin (10—20 ccm) mit Benzolsulfochlorid

I. 

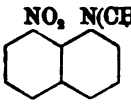
II. 

III. 

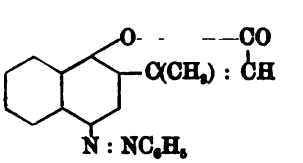
(1,5 g) beim Kochen. Nadeln aus verd. A., F. 183°. Analog entsteht *Benzolsulfonyl-8-nitro-α-naphtylamin* (II.) aus 8-Nitro-α-naphtylamin. Farblose Nadeln aus A., F. 194°. Wenn man diese Verbb. (5 g) in 250 ccm w. W. mit 10 g Eisen und 1,5 ccm Eg. reduziert, erhält man *Benzolsulfonyl-1,5-naphtylendiamin*, $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ (Aggregate farbloser Nadeln aus A., F. 161°) u. *Benzolsulfonyl-1,8-naphtylendiamin* (hellgraue Nadeln aus verd. A., F. 166°). Diazotiert man das 1,5-Diamin und versetzt die Diazoniumlsg. mit einem groſsen Überschuſs von Natriumacetat, so bleibt die Diazoniumverb. unverändert, denn die Lsg. liefert mit β-Naphtol *Benzolsulfonyl-5-aminonaphtalin-1-azo-β-naphtol*, $C_{36}H_{19}O_3N_3S$. Rote Nadeln aus Eg., F. 260°. Gibt mit H_2SO_4 intensiv rotviolette Färbung. Die Diazoniumlsg. aus dem 1,8-Diamin liefert dagegen mit Natriumacetat eine Fällung von *Benzolsulfonyl-1,8-naphtylen-*

diazoimid, $C_{16}H_{11}O_2N_3S$ (III.). Krist. gelber Nd., unl. in A. und W. Wird durch SS. unter Rückbildung der Diazoniumverbb. aufgespalten. Letztere oder auch das Diazoimid selbst beim Kochen in Pyridinlsg. liefert mit β-Naphtol *Benzolsulfonyl-8-aminonaphtalin-1-azo-β-naphtol*, $C_{26}H_{19}O_3N_3S$. Roter, amorpher Nd., F. unscharf 170—180°, l. in Bzl., durch PAe. wieder gefällt. Gibt mit H_2SO_4 intensiv rotviolette Färbung.

Behandelt man eine alkoh. Lsg. von 2 g Benzolsulfonyl-8-nitro-α-naphtylamin mit 0,3 g NaOH und 2 g CH_3J, so erhält man *Benzolsulfonyl-8-nitro-N-methyl-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{14}O_4N_2S$ (IV.). Hellgelbe Nadeln aus A., F. 179°. Aus dieser Verb. entsteht durch Reduktion mit Fe und ca. 1%iger Essigsäure *as-Benzolsulfonyl-N-methyl-1,8-naphtylendiamin*, $C_{17}H_{16}O_2N_2S$. Undeutliche, bräunliche Kristalle aus Bzl. + PAe., F. 161—162°. Die Diazoniumlsg. aus dieser Verb. liefert mit Natriumacetat kein unl. Diazoanhydrid. Mit β-Naphtol entsteht *as-Benzolsulfonyl-N-methyl-8-aminonaphtalin-1-azo-β-naphtol*, $C_{27}H_{21}O_3N_3S$. Rubinrote Kristalle aus Eg., F. 215°. H_2SO_4 gibt intensiv rotviolette Färbung. (J. Chem. Soc. London **89**. 4—13. Jan. London. Roy. College of Science.) POSNER.

IV. 

John Theodore Hewitt u. **Herbert Victor Mitchell**, *Azoderivate des 4-Methyl-α-naphtocumarins*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 364.) *Benzolazo-4-methyl-α-naphtocumarin*, $C_{20}H_{14}O_2N_2$, von nebenstehender Konstitution entsteht durch Einw. von Phenyldiazoniumchlorid auf eine Lsg. von Kalium-4-methylnaphtocumarinat. Orangebraune Nadeln aus Pyridin. F. 207°, l. in Chlf. und A., unl. in PAe. — *o-Nitrobenzolazo-4-methyl-α-naphtocumarin*, $C_{20}H_{13}O_4N_3$, entsteht analog mit diazotiertem o-Nitranilin. Braune Flocken aus Pyridin; F. 268°; l. in Chlf., zwl. in A., unl. in PAe. — *m-Nitrobenzolazo-4-methyl-α-naphtocumarin*. Hellbraune Nadeln aus Chlf.; F. 239°; l. in Pyridin; swl. in A. — *p-Nitrobenzolazo-4-methyl-α-naphtocumarin*. Rotbraunes Pulver aus Toluol; F. 270—271°; zll. in Toluol, wl. in A., l. in sd. Alkali mit Indigofärbung.



Der Farbenwechsel zwischen letzterer Substanz u. ihrer alkal. Lsg. findet ein Analogon bei der p-Nitrobenzol-4-azo-α-naphtol-2-carbonsäure, die selbst braun, aber in Alkali blauviolett l. ist. Sie färbt auf Alaunbeize braun. Da dieser braune Lack salzartige Konstitution besitzen muß, so ist die Konstitution der anders gefärbten Alkalilsg. wahrscheinlich abweichend und erklärt sich am besten durch Annahme einer Isonitrogruppe. (J. Chem. Soc. London **89**. 17—19. Januar. East London College.) POSNER.

Maurice Prud'homme, *Über die Reduktionsprodukte der Oxyanthrachinone*. Durch Reduktion in der Kälte unter Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen erhielt Vf. stark gefärbte, beizenfärbende, weniger weit vorgeschrittene Reduktionsprodd. des Alizarins, Anthrapurpurins und Flavopurpurins, als sie den korrespondierenden Anthranolen entsprechen. — 1. Man löst 0,5 g Alizarin in einem Gemisch von 1 g Natronlauge von 38° Bé und 100 g W., läßt unter Schütteln ein Gemisch von 3 g HCl u. 100 g W. einfließen, setzt 5 g Zinkstaub hinzu u. schüttelt etwa 10 Minuten, bis das Alizarin sich dunkelbraun gefärbt hat. Der Zinküberschuß wird durch Dekantieren entfernt, der braune Körper abgesaugt u. mit destilliertem W. rasch gewaschen. Er löst sich in Natron- oder Kalilauge mit intensiv roter Farbe, färbt in neutralem Bade Eisen-, Alaun- und Chrombeizen fast wie das

Alizarin, in essigsaurem Bade Eisenbeizen nicht oder nur sehr schwach, u. Chrombeizen weit weniger kräftig als in neutralem Bade; hierbei werden die Ferri- und Chromioxyde zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reduziert u. ganz oder teilweise als Acetate aus dem gebeizten Gewebe entfernt. — 2. Erhöht man die bei der Darst. des braunen Körpers in Anwendung kommende HCl-Menge (3 g S. + 100 g W.) auf 4 g S. + 50 g W., so erhält man einen dunkelolivgrünen Körper, der sich beim Kochen mit W. unter Verlust von H in den braunen Körper zurückverwandelt und sich gegen Alkalien u. Beizen wie dieser verhält. — 3. Wird der braune oder grüne Körper mit etwas verd. S. behandelt, so geht er bereits in der Kälte, leichter jedoch in der Wärme in einen braungelben Körper über, der die gleichen Eigenschaften wie der braune Körper besitzt und mit diesem isomer sein dürfte. Den braunen Körper faßt Vf. als ein *Oxanthranol* (I.), den grünen, ein weiter vorgeschrittenes Reduktionsprod. des Alizarins, als ein *Hydrooxanthranol* (II.), u. den

I. $C_6H_4<\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CHOH\\CHOH\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CHOH\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$

gelben Körper, ein Umwandlungsprod. des braunen, als ein *Oxanthron* (III) auf. Diese 3 Körper reduzieren ammoniakalische Silberlsg., Cuprisalze etc., färben Eisenbeizen in essigsaurem Bade nicht, geben mit Alkalilaugen rote Lsgg. und gehen in alkal. Lsg. unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, oder in saurer Fl. in Ggw. von $FeCl_3$ in Alizarin über. — Anthrapurpurin u. Flavopurpurin verhalten sich analog.

Löst man die 3 Reduktionsprodd. des Alizarins in verd. NH_3 und überläßt die roten Lsgg. einige Tage der Einw. des Luftsauerstoffs, so werden sie violettrot u. scheiden auf Zusatz von verd. SS. den gleichen, dunkelvioletten Nd. ab, welcher gebeizte Baumwolle in neutralem oder ammoniumacetathaltigem Bade in satten Tönen färbt. Der gleiche Farbstoff bildet sich, wenn man die durch Reduktion des Alizarins mittels Zn und NH_3 in der Siedehitze erhaltene, gelbbraune Desoxyalizarinlsg. in derselben Weise behandelt. Fällt man das Desoxyalizarin jedoch sofort durch eine verd. S. aus u. löst es in verd. NH_3 wieder auf, so oxydiert sich diese Lsg. sehr rasch, wird intensiv blau und scheidet auf Zusatz von SS. einen karminroten Nd. ab. Die Nuancen der Ausfärbungen sind denjenigen des vorhergehenden, dunkelvioletten Farbstoffes sehr ähnlich. Der durch Auflösen von Desoxyalizarin in verd. NH_3 und Oxydation der Lsg. an der Luft erhaltene Farbstoff ist, wie die Farbenfabriken Elberfeld konstatiert haben, identisch mit ihrem *Alizarinimid*. Vf. nimmt daher an, daß die von ihm dargestellten beiden Farbstoffe die beiden Isomeren des Alizarinimids vorstellen. — Das Desoxyanthrapurpurin liefert ebenfalls 2 verschiedene Farbstoffe, die beiden Isomeren des Anthrapurpurinimids, je nachdem, ob es aus seiner ammoniakalischen Lsg. zuvor gefällt wird oder nicht. — Das Flavopurpurin bildet bei der Behandlung des korrespondierenden Anthranols mit NH_3 einen dem Alizarin- u. Anthrapurpurinimid sehr ähnlichen Körper, dessen braune Ausfärbungen jedoch von denen der beiden vorher genannten Farbstoffe stark abweichen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 71—76. 5/2.) DÜSTERBEHN.

H. Decker, *Ergänzung zur Mitteilung: Zur Konstitution der Alizarinäther.* Der Vf. hat in seiner Abhandlung (S. 675) zu erwähnen vergessen, daß die *Methode der Chlorierung des 2-Oxyanthrachinons in alkal. Lsg.* dem DRP. 152172 von R. WEDEKIND entnommen war. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 526. 10/2. [28/1.] Genf.) STELZNER.

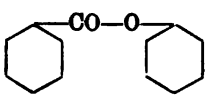
Giovanni Romeo, *Über die Rohformel und über die Eigenschaften des Solanins.* (Vgl. SOLDAINI, S. 563.) Veranlaßt durch ODDO und COLOMBANO (Gaz. chim. ital.

35. I. 27; C. **1905.** I. 1251; II. 1182) berichtet Vf. über diesbezügliche Unterss. Für das Solanin aus Kartoffeln gaben ZWENGER u. KIND (LIEBIGS Ann. **118.** 129) die Formel $C_{45}H_{71}O_{16}N$ und F. 240°, KLETZINSKY (Bull. Soc. Chim. Paris **7.** 452) $C_{21}H_{35}O_7N$, F. 240°, HILGER (LIEBIGS Ann. **125.** 321) $C_{42}H_{67}O_{15}N$, F. 235°, FIRBAS (Monatshefte f. Chemie **10.** 541) $C_{33}H_{53}O_{12}N$, F. 244°, und CAZENEUVE u. BRETEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **1899.** 887) $C_{28}H_{47}O_{10}N$, F. 250°. ODDO u. COLOMBANO nahmen für das von ihnen aus Solanum sodomaeum, statt aus Kartoffeln, gewonnene Solanin zunächst (Rend. della Soc. Chim. di Roma **1904.** Nr. 16) die Formeln $C_{36}H_{55}O_{12}N$ und $C_{37}H_{63}O_{12}N$, später aber (l. c.) $C_{32}H_{53}O_8N$ an. Zur Extraktion wurden vom Vf. 10 kg reife, gelbe Beeren von Solanum sodomaeum gut gepreßt, der abfließende dunkelgrüne Saft (3,95 l) mit 80 g Eg. in 50 ccm W. durchgeschüttelt, dann mit 3,95 l 93%ig. A. versetzt, nach mehrstdg. Stehen filtriert, darauf durch Dest. unter vermindertem Druck bei Temperaturen unter 50° eingeengt, wieder filtriert u. mit NH_3 stark alkal. gemacht. Das nach mehrstdg Stehen gewonnene Solanin wird nach dem üblichen Waschen mit W. etc. mit überschüssigem 80%ig. A. aufgenommen u. mit W. gefällt (Ausbeute 38,5 g). Fast farblose, sehr hygroskopische Nadeln. Bei 280° sich bräunend, bei 286° schm. und bei etwas höherer Temperatur sich zersetzend. Aus den Analysen der bei 110° an der Luft, bezw. im H-Strom getrockneten Substanz ergaben sich die Formeln $C_{36}H_{57}O_{12}N$, bezw. $C_{36}H_{59}O_{12}N$. Nach ODDO und COLOMBANO wird der F. des Solanins durch Umkristallisieren aus Methylalkohol von 245—250° auf 275—280° erhöht, indem dasselbe nach Vf. dadurch reiner wird. Eine Lsg. von 0,5091, bezw. 1,0592 g des bei 110° getrockneten Solanins in 100 ccm 50%ig. A. ergab im 40-, bezw. 22 cm-Rohr bei 26° bei Natriumlicht im Mittel eine Ablenkung von —1,35, bezw. —1,48°. Das Solanin ist swl. in absolutem A., löslicher in 93—95%ig. A. (jedoch gelatinieren die Lsgg. beim Abkühlen), ll. in verd. A. (50—80%), fast unl. in Ä. und Bzl., wl. in k. Eg., ll. in verd. Essigsäure u. in W. bei Zusatz von SS. Gegen HNO_3, D. 1,4, 1,48 und 1,52, ERDMANNs Reaktiv, FROEHDEs Reaktiv, Sulfovanadinsäure, H_2SO_4, Bromwasser und $PtCl_4$ verhält sich das vom Vf. extrahierte Solanin wie das aus Kartoffeln. Während dieses aber mit H_2SO_4, D. 1,835, sogleich eine Braunfärbung gibt, wird das Solanin aus Solanum sodomaeum in der Kälte zunächst gelb, nach einiger Zeit an den Rändern blaugrün und dann dunkelviolett. Beim Erwärmen tritt sogleich eine blutrote Färbung ein, die alsbald in Violett übergeht. (Gaz. chim. ital. **35.** II. 579—89. 5/2. 1906. [Juni 1905.] Messina. Chem.-Pharm. Univ.-Laboratorium.) ROTH-Breslau.

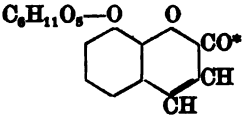
M. Nierenstein, *Zur Konstitution der Gerbstoffe.* Den Gerbstoffen legt Vf. die allerdings bis jetzt ganz hypothetische Muttersubstanz, das *Tannon* (Formel I.) zu Grunde. Für die Formel des *Tannins* als Digallussäure (Pentaoxytannoncarbonsäure) sprechen a) der Zerfall des Tannins in Gallussäure (vgl. PELOUZE, Amer. Chem. J. **10.** 159), b) die B. von Di- u. Trimethylgallussäureäthern als Spaltungsprodd. des methylierten Tannins [vgl. HERZIG u. TSCHERNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 989; C. **1905.** I. 933) und ROSENHEIM (Proceedings Chem. Soc. **21.** 157; C. **1905.** II. 42)], c) die Abnahme des Drehungsvermögens beim Methylieren von 75,2 auf 35,5′ (HERZIG u. TSCHERNE) u. 20′ (ROSENHEIM) und d) das Verhalten bei der Zinkstaubdest. (vgl. Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **38.** 3641; C. **1905.** II. 1786). Zur Entscheidung der Frage, welche Gruppe, ob OH, COOH, CO—O oder CO die „tannoide" Eigenschaft besitzt, diente die Rk. der Gallussäure, bei Zusatz von NaCl mit Gelatine eine Fällung zu geben. Denn ebenso verhielten sich *Salicylsäure*, *Protokatechusäure*, *β-Resorcylsäure*, *Vanillinsäure*, *β-Resorcylsäuremonomethyläther*, *Gallussäuremono-*, *-di-* u. *-trimethyläther*, sowie der *4-Gallussäuremonomethyläther* von GRAEBE und MARTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36.** 216; C. **1903.** I. 455).

Dagegen bleibt die Gelatinefällung bei *Resorcin*, *Phloroglucin*, *Gallussäure-*, *Protokatechusäure-* und *β-Resorcylsäuremethylester* aus. Demnach bedingt die Carboxylgruppe die Gelatinefällung, dennoch sind aromatische Oxycarbonsäuren nicht als Gerbstoffe zu betrachten. Daſs die —CO-Gruppe tannophoren Charakter besitzt, geht auch daraus hervor, daſs z. B. die *Hexaoxyaurincarbonsäure* Gelatine fällt, die gleichzeitig entstehende *Hexaoxydiphenylmethandicarbonsäure* (vgl. Vf., Collegium **1905**. 221; C. **1905**. II. 659) es aber nicht tut. Während man die Carbonylgruppe als Tannophor anzusehen hat, kommt vielleicht dem Carboxyl die Rolle eines Tannogenetides zu. Ein ausgesprochenes Tannophor —CO— enthalten wohl auch, ohne sich vom Tannon abzuleiten, die sogen. *Glykotannoide* (KUNZ-KRAUSE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1617; C. **97**. II. 351), wie z. B. die *Kaffeegerbsäure* u. *Fabiangerbsäure* in den Formeln II. u. III. (CO* = Tannophorgruppe).

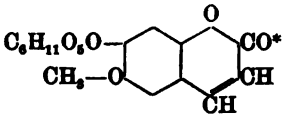
I.



II.



III.



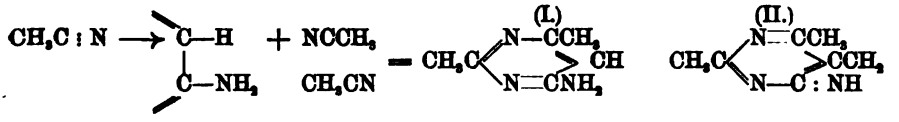
Von fraglicher Konstitution sind die *Moringerbsäure* (Polyglucosid des Maclurins), die *Fustingerbsäure* (Polyglucosid des Fisitins) u. die *Ellagengerbsäure* (Polyglucosid der Ellagsäure) (vgl. auch Vf. und PERKIN, J. Chem. Soc. London **87**. 1412; C. **1905**. II. 323. 1589). In allen diesen Verbb. tritt das Tannophor CO deutlich zutage. (Collegium **1906**. 45—49. 10/2. 1906. [November 1905.] Aberystwyth.)

ROTH-Breslau.

E. Léger, *Über das Hordenin, ein neues Alkaloid aus den sogenannten trocknen Malzkeimen der Gerste.* (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 177—81. 16/2. — C. **1906**. I. 565.)

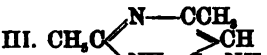
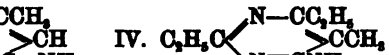
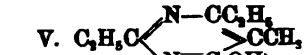
DÜSTERBEHN.

Ernst von Meyer, *Über die Konstitution und Bildungsweise der Kyanalkine genannten trimolekularen Nitrile.* Nach einigen geschichtlichen Bemerkungen bespricht Vf. die chemische Konstitution der *Kyanalkine*, die (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] **22**. 261; **26**. 337; **39**. 262) als Abkömmlinge des sogen. Pyrimidins, $C_4H_4N_2$, erkannt wurden. Die Kyanalkine entstehen aus 3 Mol. eines Nitrils in der Weise, daſs unter dem Einfluſs von Na 2 H eines Mol. zum N desselben Mol. wandern u. dadurch die Vereinigung mit den zwei anderen Mol. ermöglicht wird, beim Cyanmethyl z. B. nach dem Schema:



Zur Erklärung der meisten Rkk. ist diese Aminoformel (I.) die geeignetste. Von tautomeren, die Imidgruppe NH enthaltenden Formeln kommen je zwei in Betracht, für das Kyanmethin z. B. II. und III. Zur B. eines Kyanalkins ist beweglicher H erforderlich. Nur primäre Nitrile $R'CH_2CN$, die 2 H an demselben C enthalten, das mit Cyan verbunden ist, sind zur Kyanalkinbildung befähigt; sekundäres Isopropylcyanid z. B. nicht (vgl. J. f. pr. Chem. [2] **37**. 400). Aus verschiedenen Nitrilen entstehen Kyanalkine nur dann, wenn mindestens eines der dabei beteiligten Nitrile primärer Natur ist. Darnach besitzen wenigstens die freien Kyanalkine die Aminoformel. Tertiäre Nitrile geben höchstens trimolekulare Verbb. der Cyanurreihe, wie aus den Unterss. von WEDDIGE (J. f. pr. Chem. [2] **33**. 77), OTTO und VOIGT (J. f. pr. Chem. [2[**36**. 79) und TSCHERWEN (J. f. pr. Chem. [2]

46. 143) hervorgeht. Vf. gibt sodann eine Übersicht der Kyanalkine und ihre wichtigsten Umwandlungsprodd. Beschrieben werden: *Kyanäthin* (*2,4,5-Diäthylmethyl-6-aminopyrimidin*) (Formel IV.) (vgl. Vf., J. pr. Chem. [2] **22**. 262; **38**. 584), ferner SCHWARZE (J. f. pr. Chem. [2] **42**. 2) u. HERMSDORF (Inauguraldissertation, Dresden 1904).

III.  IV.  V. 

Derivate des Kyanäthins: *Methyl-* und *Äthylderivat*, vergl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **26**. 343), *Phenylderivat* (J. f. Chem. [2] **39**. 274), *Acetyl-* und *Carbonylderivate* (J. f. pr. Chem. [2] **30**. 116), *Phtalylkyanäthin*, $C_9H_{12}N_3N(CO)_2C_6H_4$, aus Kyanäthin durch Phtalsäureanhydrid. Weiße Nadeln, F. 127,5°. Im Gegensatz zu den beständigen Alkylderivaten sind diese Acylverbb. leicht in das Kyanäthin zurückzuverwandeln. — *Monobromkyanäthin*, vergl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **26**. 356); C. RIESS (J. f. pr. Chem. [2] **30**. 145), *Tribromkyanäthin*, glänzende Blättchen, F. 126°. *Trichlorprod.* und *Monojodprod.*, RIESS (l. c.). — Über die sogen. Oxybase des Kyanäthins, das *2,4,5-Diäthylmethyl-6-oxypyrimidin* (V.), sein Verhalten u. das seiner Derivate vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **22**. 268; **26**. 342; **39**. 270). — *Kyanmethin*, *2,4-Dimethyl-6-aminopyrimidin* (I.) und Halogenderivate vergl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **27**. 153; **31**. 365) und KELLER (J. f. pr. Chem. [2] **31**. 369). *Jodmethylat*, $C_6H_9N_3CH_3J$, aus Kyanmethin und überschüssigem CH_3J, körnige Kristalle. Vgl. LEHMANN (Inaug.-Diss. Dresden 1903). *Monojodkyanmethin* entsteht nach LEHMANN (l. c.) bei Einw. von Jod auf die alkoh. Lsg. von Kyanmethin bei Ggw. von HgO. — Über das *2,4-Dimethyl-6-oxypyrimidin* u. Derivate vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **27**. 155; **29**. 131), sowie PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2847). Die Konstitution der Monochloroxybase, F. 191°, als *2,4,5-Dimethylchlor-6-oxypyrimidin* ergibt sich aus seiner Synthese aus Acetamidin und α-Chloracetessigester, vgl. LEHMANN (l. c.). *Monobromoxybase*, aus W. mit 1 Mol. H_2O kristallisierend, bildet Prismen, F. 189°. — Über *homologe Kyanalkine* vergl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **37**. 379; **42**. 4), TROEGER (J. f. pr. Chem. [2] **37**. 407), WACHE (J. f. pr. Chem. [2] **39**. 256), sowie HERFELDT (J. f. pr. Chem. [2] **53**. 246). — Über Kyanalkine, aus verschiedenen Nitrilen hervorgehend, wie *Kyanmethyldiäthin* etc., vgl. Vf. u. RIESS, (J. f. pr. Chem. [2] **31**. 112), Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **39**. 198; **40**. 303; **42**. 9), WACHE (l. c.) und SCHWARZE (l. c.).

Schließlich bespricht Vf. noch die Bildungsweisen der Kyanalkine, die am genauesten beim Äthylcyanid erforscht sind, vgl. Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **22**. 262; **38**. 336. 584; **39**. 189; **42**. 2, **52**. 81) und HERMSDORF (l. c.). Die Einw. von Na auf Äthylcyanide in absolut äth. Lsg. verläuft wohl nach den Gleichungen:

$$CH_3CH_2CN + Na = NaCN + CH_2CH_2; \quad CH_3CH_2CN + Na = C_3H_4NaCN + H;$$
$$CH_2CH_2 + H = C_2H_5; \quad C_3H_4NaCN + CH_3CH_2CN = C_2H_5C(:NNa)CH(CH_3)CN:$$
$$C_2H_4NaCN + 2C_2H_5CN = C_9H_{14}NaN_3;$$
$$C_9H_9NaN_3 + 2C_2H_5CN = C_9H_{15}N_3 + C_3H_4NaCN.$$

Das feste Endprod. enthält Natriumkyanäthin, freies Kyanäthin, Natriumäthylcyanid und NaCN. Infolge von Nebenrkk. entsteht noch Natriumpropionat und NH_3. Die Ausbeuten an Kyanäthin betragen meist gegen 60% des Äthylcyanids. Bei Ersatz des Na durch *Li* erreichten dieselben 80%, bei Anwendung von *K* nur 20—25%; *Mg* wirkt überhaupt nur im aktivierten Zustande (mit wenig C_2H_5J in Ä. geschüttelt) und bei sehr hohen Temperaturen; HERMSDORF (l. c.) erhielt z. B. bei 160° aus Benzylcyanid u. Mg Kyanbenzylin in einer Ausbeute von etwa 45%. — Mit *Natriumamid* verläuft die Kyanalkinbildung glatter, als mit Na, da die

Nebenrkk., wie B. von NaCN, C_2H_6, Reduktion von C_2H_5CN, ausbleiben; so wurden günstige Ergebnisse mit *Äthyl-*, *Methyl-*, *Benzyl-* und *Phenylcyanid* erzielt. — Auch *Natriumalkylate*, aber nicht -phenylate, polymerisieren Alkylcyanide, besonders beim Erhitzen derselben mit der das gleiche Alkyl enthaltenden Na-Verb. im Einschmelzrohr bei 130—140°. Wahrscheinlich stellt sich dabei ein konstantes Gleichgewicht zwischen Kyanalkin, Natriumalkylcyanid, A. und Alkylcyanid ein. Auch *Natriumcyanamid* (technisches Prod. mit 80% Na_2NCN), ferner *Zinkäthyl* u. sogar wasserfreies *Bariumoxyd* vermag beim Erhitzen im Rohr, z. B. Äthylcyanid in Kyanäthin umzuwandeln. (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. 57. 324 bis 352. [30/10.* 1905.]; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

Marston Taylor Bogert und **William Flowers Hand**, *Die Darstellung von 6-Brom-4-ketodihydrochinazolinen aus 5-Brom-2-aminobenzoesäure und gewissen ihrer Derivate.* Vff. beschreiben die *Darst. von Chinazolinen aus 5-Brom-2-aminobenzoesäure* (vgl. S. 465) nach von BOGERT und Mitarbeitern schon mehrfach angewendeten Methoden.

6-Brom-4-ketodihydrochinazolin (*6-Brom-4-oxychinazolin*), $C_8H_5ON_2Br$ (I., R = H). B. aus 5-Brom-2-aminobenzoesäure durch Erhitzen mit Formamid oder durch Einwirkung von Ameisensäure und Ammoniumcarbonat. Sechsseitige Prismen (aus Anilin oder verd. A.), F. 272—273° (korr.), swl. in W., Bzl., Chlf., l. in h. verd. A., k. 95%igem A., Aceton, Anilin. Chloroplatinat, kurze, dicke Prismen. — *6-Brom-2-methyl-4-ketodihydrochinazolin* (*6-Brom-2-methyl-4-oxychinazolin*), $C_9H_7ON_2Br$ (I.,

R = CH_3). B. 1. aus 5-Brom-2-aminobenzoesäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Acetonitril. 2. Durch Erhitzen des NH_4-Salzes der S. mit Acetamid. 3. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid u. Ammoniumcarbonat auf die S. 4. Aus 5-Brom-2-acetaminobenzoesäure durch Erhitzen ihres NH_4-Salzes. 5. Durch Einw. wss. Na_2O_2-Lsg. auf 5-Brom-2-acetaminobenzonitril. 6. Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. HCl. 7. Durch Einw. von konz. NH_3 auf 5-Brom-2-acetanthranil. Farblose Nadeln (aus verd. A. oder Anilin), schmilzt bei 298—300° (korr.). Bei langsamem Erhitzen zers. es sich. Swl. in W., k. A., Aceton, Bzl., Chlf., ll. in h. Aceton, h. Anilin. Löst sich leicht in verd. Alkalilsgg. und wird aus diesen Lsgg. durch CO_2 oder beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat wieder gefällt. Hat nur geringe Affinität zu den Mineralsäuren. Das Hydrochlorid wird durch W. sofort dissociiert. — *6-Brom-2-äthyl-4-ketodihydrochinazolin* (*6-Brom-2-äthyl-4-oxychinazolin*), $C_{10}H_9ON_2Br$ (I., R = C_2H_5), wurde aus der Bromanthranilsäure u. Propionsäureanhydrid analog wie bei der 2-Methylverb. erhalten. Feine, nadelförmige Prismen, F. 267—268,5° (korr.) bei schnellem Erhitzen. Gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen der 2-Methylverb. — *6-Brom-2-n.-propyl-4-ketodihydrochinazolin* (*6-Brom-2-n.-propyl-4-oxychinazolin*), $C_{11}H_{11}ON_2Br$ (I., R = C_3H_7), aus der Bromanthranilsäure und n.-Buttersäureanhydrid, nadelförmige Prismen (aus verd. A.), F. 255—256° (korr.) bei schnellem Erhitzen. — *6-Brom 2-isopropyl-4-ketodihydrochinazolin* (*6-Brom-2-isopropyl-4-oxychinazolin*), $C_{11}H_{11}ON_2Br$ (I., R = C_3H_7), farblose, nadelförmige Prismen (aus verd. A. oder Anilin), F. 259—260,5° (korr.) bei schnellem Erhitzen. — *6-Brom-2-isobutyl-4-ketodihydrochinazolin* (*6-Brom-2-isobutyl-4-oxychinazolin*), $C_{12}H_{13}ON_2Br$, kleine, nadelförmige Prismen, die bei 253—254° (korr.) unter geringer Zers. schm. — *6-Brom-2-isoamyl-4-ketodihydrochinazolin* (*6-Brom-2-isoamyl-4-oxychinazolin*), $C_{13}H_{15}ON_2Br$, nadelförmige Prismen, F. 253—263° (korr.) bei

schnellem Erhitzen. (Von der 2-Isopropylverb. an sind bei den folgenden Verbb. im Original versehentlich die Formeln des nächst höheren Homologen angegeben. Der als berechnet angegebene N-Gehalt stimmt aber in jedem Falle auf die richtige Formel. Der Ref.) — *6-Brom-2-methyl-3-phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{15}H_{11}ON_2Br$ (II., R = C_6H_5). B. aus 5-Brom-2-acetanthranilsäure durch Erwärmen mit frisch dest. Anilin. Sechseitige Prismen (aus 95%ig. A.), F. 185—186° (korr.) bei schnellem Erhitzen. — *6-Brom-2-methyl-3-o-tolyl-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{16}H_{13}ON_2Br$ (II., R = C_7H_7), entsteht analog wie die 3-Phenylverb. Farblose Kristalle (aus verd. A.), F. 137—138° (korr.) bei schnellem Erhitzen.

Mit Ausnahme des Methylderivats fällt bei den beschriebenen Chinazolinderivaten der F. mit steigendem Molekulargewicht. Das gleiche ist bei anderen Chinazolinreihen beobachtet worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 94—104. Jan. 1906. [Novbr. 1905.] Columbia Univ. and Mississippi Agr. and Mechanical Coll.)

ALEXANDER.

Physiologische Chemie.

L. Jost, *Zur Physiologie des Pollens*. Nach den umfangreichen Versa. des Vfs., die Pollen verschiedener Pflanzen auf künstlichen Nährböden zur *Keimung* zu bringen und nach den bisherigen Literaturangaben lassen sich 3 Typen unterscheiden: 1. Die Pollenkörner brauchen zur Keimung nichts als W. (LIDFORS). Manche Zusätze, vor allem Mineralsalze, wirken nur hemmend. Eine besondere Stellung nehmen hierbei die Gramineen ein, die, wie Vf. zeigt, nur dann keimen, wenn sie eine sehr beschränkte Menge W. aufnehmen können. — 2. Die Pollen bedürfen außer W. eine sehr geringe Menge einer bestimmten chemischen Substanz, die in der Narbe enthalten ist. In einigen Fällen wirkt die Lävulose (BURCK), in anderen organische SS. (MOLISCH), in weiteren noch unbekannte Stoffe als auslösender Reiz. — 3. Die Pollen keimen nur in einer Zuckerlsg. von ganz bestimmter Konzentration. Ob hier der Zucker ernährend oder durch seine osmotischen Eigenschaften wirkt, ist noch unbekannt. Zu dieser Gruppe gehören auch die Pollen der Kompositen, von denen Vf. zeigen konnte, daß sie nur bei Ggw. von sehr geringen Zuckermengen zu keimen vermögen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 504—15. [19/12. 1905.].)

MACH.

Ewert, *Weitere Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Kupferkalkbrühe auf die Pflanze*. Vorläufige Mitteilung. (cf. Landw. Jahrbb. **34**. 233; C. **1905**. I. 1542.) Zur Ergänzung der früheren Unterss. wurde zu ermitteln gesucht, ob unter Bedingungen, wie sie auf freiem Felde herrschen, nicht gelegentlich durch die Kupferkalkbrühe wenigstens ein relativer Erfolg zu erzielen ist. Bei Wassermangel im Boden könnte die Brühe als Transpirationsschutzmittel dienen; bei Buschbohnen bewirkte ein neutraler Schatten nur dann einen relativen Mehrertrag, wenn sich zwischen Aufnahme und Abgabe des W. ein derartiges Mißverhältnis einstellte, daß Erscheinungen der sog. Sommerdürre eintreten. Durch Bordeauxbrühe ließ sich die gleiche Wrkg. zwar nicht erzielen. Doch ist die Möglichkeit eines solchen Einflusses, der jedoch nur eine Erhaltung der Lebensfunktionen wäre, nicht von der Hand zu weisen. Ferner könnte das Kupfer der Brühe durch Regenwasser in Lsg. gebracht werden, in Spuren in das Blatt eindringen und so Reizwrkgg. ausüben. Durch zeitweiliges Besprengen der bordelaisierten Pflanzen mit Regenwasser ließ sich jedoch keine günstige Reizwrkg. hervorrufen. Der vom Regen abgewaschene Kalk endlich könnte in den Boden gelangen und dort zur Wrkg. kommen; hierauf bezügliche Versa. ließen eine Erhöhung der Ernte nicht erkennen.

Versuche, die durch Gloeosporium Ribis hervorgerufene *Blattfallkrankheit* der *Johannisbeere* mit Kupfer zu bekämpfen, ergaben, daſs bei der Kupferkalkbrühe keine Schattenwrkg., sondern nur der Cu-Gehalt in Betracht kommt. Gegen die genannte Krankheit erwies sich das Cu in Form 1%ig. Bordeauxbrühe und 1%ig. Acetatlsg. als sehr wirksam. Bezüglich der Frage, welche Umstände das Eindringen des Cu der Brühe in die Pflanze ermöglichen, neigt Vf. der Ansicht zu, daſs aus den Blättern austretende Diffusionsstoffe hierfür mit verantwortlich gemacht werden müssen, da er eine Löslichkeit des Cu in den hier in Betracht kommenden Regenwassermengen nicht nachweisen konnte. Vf. erwidert schlieſslich auf einige ihm mündlich gemachte Einwendungen von ADERHOLD, bezüglich derer auf das Original verwiesen sei. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **23**. 480—85. [25/11. 1905.] Proskau.) MACH.

Ch. Laurent, *Über die Veränderungen in der Zusammensetzung einiger eſsbarer Pflanzen nach dem Pfropfen.* Vergleichende Unterss. von gepfropften und wurzelechten Pflanzen (*Kohl* u. *Bohnen*), die unter sonst gleichen Bedingungen gezogen wurden, lieſsen erkennen, daſs die Zus. infolge des Pfropfens den Besonderheiten der als Unterlage verwendeten Pflanze entsprechend Veränderungen aufwies. Weiſskohl auf Senf zeigte einen höheren Gehalt an Rohfaser und einen geringeren Gehalt an verdaulichen Kohlehydraten wie Weiſskohl auf Blumenkohl und besonders wie der wurzelechte Weiſskohl. Dagegen nahm die Menge der verzuckerungsfähigen Stoffe in den gepfropften Pflanzen zu. Bei den Bohnen äuſserte sich die Wrkg. des Pfropfens (Zwergbohne auf Stangenbohne und umgekehrt) darin, daſs sowohl die Gröſse und Schwere als auch die chemische Zus. der Samen, und zwar besonders die Zus. der Asche durch die Unterlage beeinfluſst wurde. Von Bedeutung ist es jedenfalls hierfür, daſs die Zwergbohne eine Pflanze von viel schwächerer funktioneller Kapazität ist als die Stangenbohne. (Bull. des Sciences Pharmacolog. **13**. 13—17. Januar. Rennes.) MACH.

J. Sellier, *Über die Antilabwirkung des Blutserums bei niederen Tieren (Fischen und Wirbellosen).* Nach den Unterss. von HELGE RÖDEN, CAMUS u. GLEY, MORGENROTH, BRIOT ist in dem Blutserum höherer Tiere ein die Labwrkg. aufhebendes Agens nachgewiesen worden. Vf. fand, daſs auch das Blutserum niederer Tiere (untersucht wurden Torpedo marmorata, Trigon Pastinaca, Scylium, Conger vulgaris, Sepia, Octopus vulg. Hummer, Maia Squinado, Cancer Pagonus, Helix Pomatia) die Milchgerinnung durch Lab verhindern kann. Der antagonistisch wirkende Körper hat diastatische Eigenschaften. Er dialysiert nicht, wird bei 62° zerstört. Die Antilabwrkg. ist bei den verschiedenen Sera sehr verschieden stark. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 409—10. [12/2.*].) RONA.

Gunnar Forssner, *Über das Vorkommen von freien Aminosäuren im Harne und deren Nachweis.* Vf. stellte eine Reihe von Unterss. über das V. von Aminosäuren im Harne mittels der β-Naphtalinsulfochloridmethode an, zunächst genau nach IGNATOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 371; C. **1904**. II. 1003). Da das Amid des β-Naphtalinsulfochlorids in vielen Fällen beim Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus heiſsem A. erheblich stört, schien es vorteilhaft, das NH_3 vor der Schüttelung mit β-Naphtalinsulfochlorid — durch Zusatz von Kalkmilch beim Einengen des Harnes im Vakuum bei 45° — zu entfernen. Noch besser ist es, den Ätherrückstand mit wenig k. W. zu übergieſsen und bis eben alkal. Rk. mit NH_3 zu versetzen: die Ammoniumsalze der Aminosäureverbb. gehen in Lsg., während das Amid ungel. bleibt. Das klare Filtrat wird mit HCl gefällt, der aus den Aminosäureverbb. bestehende Nd. wiederholt aus w. W. umkristallisiert. Übereinstimmend mit IGNATOWSKI fand Vf. in den untersuchten Harnen ganz vorwiegend Glykokoll,

nur selten andere Aminosäuren. Die Ausbeute bei vorherigem Zusatz von Glykokoll zu dem Harn betrug 26—32,5% der Theorie, bei Alanin etwa 9%. Die bei den Verss. angewandte Alkalimenge entsprach den Vorschriften von EMBDEN (S. 483). Die Verss. sprechen dafür, daſs es zwar sehr möglich ist, daſs freies Glykokoll in n. Harnen oft vorkommt, regelmäſsig ist die Glykokollausscheidung aber nicht. Ferner kommt freies Glykokoll bei sehr verschiedenen Krankheitszuständen im Harn vor, so daſs der Nachweis desselben im Harn für die Differentialdiagnose der Gicht gegenüber anderen Gelenkkrankheiten kaum einen Wert hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 15—24. 10/2. [3/1.] München. II. medis. Klinik.) RONA.

E. Winterstein u. **E. Strickler**, *Die chemische Zusammensetzung des Colostrums mit besonderer Berücksichtigung der Eiweiſsstoffe.* Die zur Untersuchung benutzten Colostren von Kühen wurden stets erst nach dem Akte der Geburt entnommen. Aus 5 l Colostrum (D. 1,06) konnten durch Fällung mit verd. Essigsäure 235 g Kasein, und durch Aufkochen des Filtrates davon 435 g koagulierbare Eiweiſsstoffe gewonnen werden. Das Filtrat von den koagulierbaren Eiweiſsstoffen wurde mit Soda neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedunstet und auf Kohlehydrate etc. verarbeitet. — Das *Kasein* enthielt 12,08 und 11,98% W., Aschengehalt 0,50 und 0,46%, N 15,04 u. 15,09%, P 0,72%. Lysingehalt = 5,9%. — Die *koagulierbaren Eiweiſskörper* (Albumin u. Globulin) enthielten 13,26 u. 12,97% W., N 15,64 u. 15,39%, S 1,15%. Aschengehalt 0,32 und 0,43%. Verss., das Albumin zu kristallisieren, führten nicht zum Ziel. Als Spaltungsprodd. bei der Spaltung nach KOSSEL und KUTSCHER, bezw. E. FISCHER wurden gefunden: Alanin 2%, Aminovaleriansäure 1,4%, Leucin 10,0%, Phenylalanin 1,9%, Asparaginsäure 2,3%, Glutaminsäure 2,0%, Serin 0,1%, Prolin 3,5%, ll. Aminosäuren 1,6%, Tyrosin 3,7%, Cystin 0,05%, Tryptophan 0,7%, Histidin 0,9%, Arginin 3,7%, Lysin 2,1%. — Diese Eiweiſssubstanzen enthalten daneben einen oder mehrere Kohlehydratkomplexe. Das Vorhandensein eines Glucoserestes wurde durch die Darst. des bei 204° schm. Glucosazons wahrscheinlich gemacht. Die Möglichkeit, daſs daneben andere, auf den Galaktosekern zurückzuführende Kohlehydrate vorkommen, ist nicht ausgeschlossen, da bei einem Vers. Schleimsäure erhalten werden konnte, jedoch nicht bewiesen. — Auſserdem enthielt das Colostrum: Fett (F. 52°, Zus.: 73,66% C, 12,99% H, also wohl ein Gemisch höherer Fettsäuren); Cholesterin (F. 148°), Lecithin, freie Fettsäuren, freie Glycerinphosphorsäure, Milchzucker und Harnstoff. Neben Milchzucker findet sich kein optisch aktives, die FEHLINGsche Lsg. reduzierendes Kohlehydrat. Tyrosin, Cholin, Nuklein und Hexonbasen konnten nicht nachgewiesen werden. Die Zus. des Colostrums ist die folgende: Trockensubstanz 17,19%, Gesamt-N 1,53%, Gesamteiweiſs-N 1,43%, Gesamteiweiſs 9,13%, Kasein 3%, Albumin 5,06%, Eiweiſs, fällbar durch Gerbsäure, 1,16%, N in Form von Nichteiweiſssubstanzen 0,07%, Ätherextrakt 2,4%, Cholesterin 0,04%, Milchzucker 2,87%, Asche 0,68%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 58—82. 10/2. [11/1.] Zürich. Agrikulturchemisches Lab. des Polytechnikums.) RONA.

Arthur Scheunert und **Walther Grimmer**, *Über die Verdauung des Pferdes bei Maisfütterung.* (Vergl. PFLÜGERS Arch. **109**. 145; Landw. Jahrbb. **34**. 805; C. **1905**. II. 778. 1610.) Das Vorrücken des Inhaltes des Verdauungskanals bei dieser Art der Fütterung ist sehr groſsen Unregelmäſsigkeiten ausgesetzt; namentlich der Übertritt des Dünndarminhaltes in das Coecum beginnt viel früher (schon in der 2. Verdauungsstunde), während bei der Haferfütterung dies erst nach 4 Stdn. eintritt. Die scheinbar dünnbreiige Beschaffenheit des Mageninhaltes ist dem groſsen Reichtum des Futtermittels an Kohlehydraten und seiner Armut an Zellulose zuzuschreiben. Die Rk. der Ingesta des Magens ist nur anfangs im ganzen Magen

alkal., bald tritt eine saure Rk. zu. Nach der Cardia zu besteht die alkal. Rk. am längsten. Die Rk. des Dünndarminhaltes ist in der 1. Verdauungsstunde durchgängig alkal., im Verlauf der folgenden beginnt am Anfang des Dünndarmes eine neutrale Rk. zu herrschen, die sich dann immer weiter ausdehnt. Schliefslich tritt saure Rk. ein, nach 4-stdg. Verdauung im Anfang, nach 6-stdg. in der ganzen Länge des Dünndarmes. In der 8.—9. Stunde ist die Rk. des Inhaltes des Blinddarmes und des Kolons sauer geworden. Die Verhältnisse liegen hier also anders wie bei der Haferfütterung. Bei Maisfütterung finden im Verdauungskanal ganz unabhängig von der Rk. des Inhaltes stets neben Milchsäuregärung noch andere Gärungen statt, unter Entw. teils brennbarer, teils nicht brennbarer Gase. Die Kohlehydratverdauung im Magen steigt mit der Zeit sehr langsam an (in der 2. Verdauungsstunde etwa 15%, in der 6. nur 30%, in der 8.—9. 40% verdaut) und ist weniger ausgiebig als bei Haferfütterung. Hingegen ist die Verdauung der Proteïnsubstanzen recht lebhaft und übersteigt in den späteren Stunden die bei Haferfütterung. Nach 5—6 Stdn. sind von beiden Futtermitteln ca. 50% des von ihnen im Magen verbliebenen Eiweifses verdaut. — Die im Magen stattfindende Resorption scheint viel beträchtlicher, als angenommen wird, zu sein, u. beginnt erst im Verlaufe der 2. Verdauungsstunde. Von den Kohlehydraten der im Magen verbliebenen Nahrungsmenge sind nach 8 Stdn. ca. 35—40%, von den Eiweifskörpern in derselben Zeit ca. 60% aus dem Magen verschwunden. Der Zuckergehalt ist im Magen immer gering und scheint 5% der im Inhalte enthaltenen Kohlehydrate nicht zu überschreiten. Auf den Gesamt-Mageninhalt berechnet, beträgt die gel. Zuckermenge selten mehr als 1,5%, meist weniger als 1%, und sinkt nach 8 Stdn. auf 0,17%. Die Verdauung der im Dünndarm vorhandenen Nahrungsmengen ist immer sehr beträchtlich u. schwankt für die Kohlehydrate zwischen 80—90%. Die Resorption im Dünndarm wächst mit zunehmender Dauer der Verdauung an. Für die Kohlehydrate beträgt sie in den beiden ersten Stdn. ca. 50%, nach 6—9 Stdn. ca. 80% der Kohlehydrate der da vorhandenen Nahrungsmenge. Zucker ist im Dünndarm nur sehr wenig (0,3—0,7% des gesamten Inhaltes) und findet sich überhaupt nur bis zur 4. Stde. Betrachtung der Ausgiebigkeit der Verdauung u. Resorption der Kohlehydrate hinsichtlich der gesamten im Magen u. Darm ablaufenden Vorgänge ergibt, dafs in den zwei ersten Verdauungsstunden ca. 20—30% verdaut u. ca. 20% der aufgenommenen Kohlehydrate aufgesaugt worden sind. In der 8.—9. Stunde sind ca. 50% der Kohlehydrate verdaut und resorbiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 88—125. 10/2. [18/1.] Dresden. Physiol.-chem. Abteilg. der tierärztl. Hochschule.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. u. L. Pellet u. Pairault, *Über die Entfernung der Glucose aus Zuckerrohr- und anderen Melassen durch Gärung.* Die früheren Vorschläge, die *Glucose* aus einem Gemisch mit Saccharose mit Hilfe geeigneter Mikroorganismen zu entfernen, haben bisher keinen Eingang in die Praxis gefunden. Neuerdings hat sich GLASHAN ein Verf. schützen lassen, nach welchem durch Saccharomyces Octosporus die Glucose in *Alkohol* umgewandelt wird, ohne dafs der Rohrzucker angegriffen wird. Verfasser beschreiben eine Reihe von Versuchen, bei denen mit einer von PAIRAULT in Martinique entdeckte *Hefenart*, die für den vorliegenden Zweck geeignet schien, gearbeitet wurde. Nach diesen Vers. ist es, besonders wenn die Hefe an das Medium in geeigneter Weise gewöhnt wurde, möglich, aus der *Melasse*, wenn nicht alles, so doch den gröfsten Teil der vergärbaren reduzierenden Zucker zu entfernen. Wie eine derartig behandelte Melasse, aus der der Alkohol nach vorhergehender Neutralisation durch Dest. zu gewinnen wäre, sich entzuckern läfst,

muſs durch weitere Versa. entschieden werden. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 639—47. Dezember 1905.) MACH.

F. W. J. Boekhout u. **J. J. Ott de Vries**, *Über die Selbsterhitzung des Heues.* Im Anschluſs an frühere Unterss. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **12**. II. 675; C. **1904**. II. 1330) liefern Vff. weitere Beiträge für ihre Ansicht, daſs die Ursache der Selbsterhitzung des Heues nicht auf Bakterientätigkeit, sondern auf einem chemischen Prozeſs beruht. Dabei werden auſser CO_2 und etwas Ameisensäure keine anderen Gase gebildet. Vff. suchten die zur Selbsterhitzung Veranlassung gebenden Substanzen zu ermitteln. Der Körper, welcher die Pentosane u. N-freien Extraktstoffe zers., ist nicht in W. l., nur die wasserlöslichen N-freien Extraktstoffe werden in bedeutender Menge angegriffen. Das Agens der Erscheinung ist auch nicht aus dem Heu durch 20%ige HCl zu entfernen gewesen. Das gleiche gilt von 2%iger Natronlauge. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. 568—73. 21/12. 1905. HOORN [Holland], Bakt. Abtlg. landw. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

F. Rothenbach und **W. Hoffmann**, *Das Vorkommen von Bacterium xylinum in Schnellessigbildnern.* Wiederholt vorgenommene Unterss. der Bildner der Versuchsessigfabrik zeigten, daſs sich darin Bakterium xylinium trotz Vermeidung jeglicher organischen Nährstoffe (abgesehen von unvergorenem Sirup) doch angesiedelt hatte. Indessen kommt diese Bakterienart in so geringer Menge in den Bildnern vor, daſs die Späne schleimfrei erscheinen, und der Abflufsessig gleichfalls keine Schleimbildungen erkennen läſst. Die Verwendung von Nährsalzen und unvergorenem Sirup in den Essigbildnern der Versuchsessigfabrik führte zu keinen erheblichen Schädigungen durch das Bakterium xylinium. (Deutsche Essigindustrie **10**. 17—18. 12/1. Berlin. Inst. f. Gärungsgew., Abtlg. f. Essigfabrikat.) PROSKAUER.

Walther Willimsky, *Über das Verhalten der aeroben Keime gegenüber der absoluten Sauerstoffentziehung.* Zu den Unterss. wurden aerobe Keime, die keine Sporen bilden, wie Cholera, Alkaligenes und Fluorescens von liquef. benutzt. Zur Erzielung der Anaerobiose wurde das Verf. der Verdrängung der Luft durch H gewählt. Das Hauptergebnis der Arbeit geht dahin, daſs die aeroben Keime ihr Leben auf minimale Spuren von O einzustellen vermögen, und zwar um so besser, je langsamer die O-Entziehung erfolgt. Bei absoluter Anaerobiose aber sterben sie ab; es findet dies um so schneller statt, je plötzlicher diese herbeigeführt wird. (Arch. f. Hyg. **54**. 375—85. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Franz Fuhrmann, *Über die Erreger des Fadenziehens beim Brote.* I. Mitteilung: *Bacterium panis, ein neuer Erreger des Fadenziehens beim Brote.* Das vom Vf. aus einem fadenziehenden Brote isolierte Bacterium panis unterscheidet sich von den bisher beschriebenen, aus fadenziehenden Broten isolierten Bakterien durch das Wachstum auf Nähragar, durch seine geringe Hautbildung auf fl. oder verflüssigten Nährsubstraten, durch die nur eben angedeutete Fadenbildung auf festen Nährböden und durch die von ihm bewirkte Zers. der Brotkrume, die dabei keinerlei Verfärbung aufweist. Die Krume wird durch den Bacillus nicht selbst in eine fadenziehende M. umgewandelt, sie nimmt einen obstartigen Geruch an. Vf. beschreibt die morphologischen und kulturellen Eigenschaften des Bacterium panis, das streng aerob wächst, Eiweiſs verflüssigt, ohne dabei stinkende Prodd. zu erzeugen u. aus Milch zuerst das Kaseïn flockig unter geringer Säuerung der Fl. ausfällt. Später wird das Kaseïn langsam gel., wobei man eine neutrale oder sehr schwach alkal. Rk. des Nährbodens beobachtet. Auf anorganischen Nährböden mit Asparagin als N-Quelle vermag das Bacterium nur bei Ggw. von Glucose, Rohrzucker, Stärkekleister und Mannit spärlich zu wachsen.

Die Infektionsquelle war im beobachteten Falle das Kornmehl, während das mitverwendete Weizenmehl frei davon war. Die Dauerform des Bacteriums verträgt die Backtemperatur. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. 385—99. 538—44. 21/11. u. 21/12. 1905. Graz. Bot. Inst. Techn. Hochsch.) PROSKAUER.

Otto Rahn, *Die Zersetzung der Fette.* (cfr. auch Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. 54; C. **1905**. II. 911.) Penicillium glaucum und das gelbe Penicillium (luteum?) besitzen starkes Fettspaltungsvermögen. Sie bevorzugen neben dem Glycerin die niederen Fettsäuren; Ölsäure wird nicht angegriffen. Der weiſse Schimmel spaltet das Fett nicht ganz so stark, die flüchtigen SS. werden zuerst oxydiert, Ölsäure wird nicht angegriffen. Der graue Schimmel und die Hefe zers. das Fett nur sehr wenig. Ein aus zers. Fett isolierter Bacillus (Bacillus α) besaſs sowohl kräftiges Spaltungs- wie auch Oxydationsvermögen; er greift die flüchtigen Fettsäuren nicht sehr stark an u. zerstört auch die Ölsäure. Ein anderer Bacillus β gleicher Herkunft zersetzte das Fett weniger stark; ob er irgend welche SS. bevorzugt, kann noch nicht sicher behauptet werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. 422—29. 21/12. 1905. Milchwirtsch. Lab. Landw. Inst. Göttingen.) PROSKAUER.

M. L. Söhngen, *Über Bakterien, welche Methan als Kohlenstoffnahrung und Energiequelle gebrauchen.* Der vom Vf. isolierte *Bacillus methanicus* vermag Methan zu CO_2 und W. zu oxydieren. Er stellt ein kurzes, dickes Stäbchen dar, das sehr gut in einer Atmosphäre von $^1/_3$ CH_4 und $^2/_3$ Luft auf ausgewaschenem Agar und anorganischen Salzen wächst. Der Methanverbrauch des Bakteriums ist ein sehr groſser. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 513—17. 21/12. 1905. Delft. Mikrobiolog. Lab. d. Prof. W. BEIJERINCK.) PROSKAUER.

Emanuel Mencl, *Cytologisches über die Bakterien der Prager Wasserleitung.* Die Arbeit bildet einen Teil der Unterss. über Struktur u. Entwicklungsgeschichte gewisser fadenförmiger Bakterien, die massenhaft in allen Entwicklungsstufen im Moldauwasser vorkommen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 544 bis 564. 21/12. 1905. Prag. Zool. Inst. böhm. Univ.) PROSKAUER.

B. Schorler, *Die Rostbildung in den Wasserleitungsröhren.* Vf. bespricht die B. von Rost in Wasserleitungsröhren durch *Gallionella ferruginea*. Die Rostmassen liefert nicht das Rohr, sondern das Leitungswasser, welches arm an Eisen sein kann, und dennoch mit der Zeit — nach Jahren — zu starken Rostkrusten Veranlassung gibt. Die Gallionella siedelt sich erst auf der inneren Asphaltschicht der Röhren an und wächst hier zu Fäden oder Fadenbüscheln aus. Sie nimmt das gel. Ferrodicarbonat des W. auf, oxydiert es zu Oxyd und erhält dadurch die nötige Lebens- und Wachstumenergie. Das Oxydationsprod., $Fe_2(OH)_6$, wird ausgeschieden, in der Scheide der Fäden abgelagert und häuft sich hier zu einem mehr oder weniger dicken Mantel an. Sobald der Rostmantel um die Gallionellafäden eine gewisse Dicke erreicht hat, gehen, vielleicht Hand in Hand mit Veränderung der Scheide selbst, molekulare Umlagerungen vor sich. Es hebt an seiner Peripherie eine Kristallisation an, die entweder zur Ausbildung mehr oder weniger vollkommener hexagonaler Täfelchen führt, oder die zahlreich angelegten Kristalle benachbarter Fäden verwachsen miteinander und bilden mit dieser formlose Aggregate. So entstehen undurchsichtige Klumpen, aus denen zuweilen noch vereinzelte Gallionellafäden hervorragen. In beiden Fällen werden die Gallionellafäden der mkr. Beobachtung entzogen. Dadurch erklärt sich auch, warum in den festen Teilen der Rostbrocken keine Gallionellafäden mehr nachweisbar sind, sondern nur in dem in den Brocken abgelagerten Rostmehl.

Die molekulare Umlagerung und Kristallisation des durch die Gallionella erzeugten $Fe_2(OH)_6$ macht es nach Vf. wahrscheinlich, daſs Raseneisenstein und seine Verwandten, in denen man zwar noch niemals Eisenbakterien hat nachweisen können, trotzdem durch die Tätigkeit solcher, besonders der Chlamydothrix ochracea Mig., entstanden sind.

Die Gallionella ist also als die Hauptursache der Rostablagerung in den Leitungsröhren zu betrachten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 15. II. Abt. 564—68. 21/12. 1905. Dresden.) PROSKAUER.

Ernst Almquist, *Kultur von pathogenen Bakterien in Düngerstoffen.* In gedüngter Erde, sowie in reinem Dünger können nach Sterilisieren und genügendem Wasserzusatz die untersuchten Krankheitserreger von Cholera, Typhus, Paratyphus, Dysenterie und auch B. coli bei verschiedener Temperatur üppig wachsen. Die Eiterkokken und deren Verwandte vermehren sich darin spärlicher und werden im Folgenden aufser acht gelassen. Die genannten Darmbakterien gedeihen nicht vorzugsweise in konz. Schmutzstoffen. Extrakte derselben von D. 1,005—1,0026 können eine vorzügliche Nahrung ausmachen. Umgekehrt kann ein mehr konz., salpeterreiches Extrakt nach Verdünnung ihnen mehr zusagen. In dieser Nahrung offenbaren die Bakterien manches Bemerkenswerte. Die Vermehrung der Typhusbakterien zeigt manchmal bei 24° eine Kurve, die langsamer den Höhepunkt erreicht als bei 18°. Ein beträchtlicher Höhepunkt äufserte sich in der 2. Woche u. noch später. Der späte Höhepunkt der Typhuskurve steht mit B. von kleineren Wachstumsformen in einem gewissen Zusammenhang. Beim Zusatz von 2 oder $1^1/_2$ % NaCl zum Dünger wuchsen die Erreger von Typhus und Cholera üppig. Die Virulenz dieser Bakterien kann beim Wachsen in Düngerstoffen während mehrerer Wochen unvermindert bleiben. Dabei bekommen die Choleravibrionen unter gewissen Verhältnissen Neigung, Kugeln, d. h. Conidien, zu bilden. Die völlig entwickelte Choleraconidie keimt in Peptonbouillon zu einem Spirillus aus.

Die Biologie der Erreger, ebenso wie die Verbreitungsweise der Epidemien machen die Theorie berechtigt, daſs die erwähnten Mikroben in Düngerfl. und gedüngter Erde aufserhalb unserer Wohnungen wachsen können. (Z. f. Hyg. 52. 178—98. 2/2. Stockholm.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Le Baron und **J. Sénéquier**, *Anwendung des Verfahrens von Otto zur Sterilisation des Trinkwassers der Stadt Nizza durch Ozon.* Die Abhandlung enthält die Beschreibung der technischen Einrichtungen des Wasserwerks in Nizza, in dem durch einen langen Kanal zugeführtes Quellw. der Ozonisation nach OTTO unterworfen wird. Das Verf. von OTTO ist schon früher (C. 1905. II. 909) von beiden Vff. dargelegt worden. Der OTTOsche Zerstäuber in Nizza ist für 120 cbm W. pro Stunde eingerichtet. Die Ergebnisse, welche in Nizza erzielt werden, bestätigen die l. c. bereits mitgeteilten Beobachtungen. Hervorgehoben wird, daſs das Ozon wegen seiner sehr geringen Löslichkeit in W. und wegen seiner Unbeständigkeit schnell aus dem ozonisierten W. verschwindet, daſs das letztere mehr O_2 enthält, als das Rohw., daſs es klar ist, u. daſs eine Erzeugung von H_2O_2 nicht stattfindet. Die geringen Mengen von Nitriten, die im Rohw. enthalten sind, bleiben bei der Ozonisation unverändert, die Spuren von NH_3 verschwinden dabei. — Die bakteriologischen Resultate waren sehr günstige, indem von den einige Tausende zählenden Mikroben keine oder nur vereinzelte Keime im ozonisierten W. verblieben waren. (Revue générale de Chimie pure et appl. 9. 45—58. 4/2.) PROSKAUER.

Paul Fortner, *Über Bleivergiftungen durch eine Wasserleitung.* Das W. einer Hochquellenleitung gab zu Bleivergiftungen mehrerer Personen Veranlassung. Das W. geht durch einen 680 m langen Bleirohrstrang, der zu einem Teil 1,3—1,5 m tief knapp unter einem Kanalgraben liegt; letzterer führt heiſse Kondenswässer ab und soll stark durchlässig sein. Das Bleirohr passiert endlich im Hofe des Gebäudes, in dem die Erkrankungen auftraten, die Nähe einer undichten Senkgrube, deren umgebendes Terrain mit Senkgrubeninhalt durchsetzt sein soll. Das W. aus der Bleirohrleitung besaſs 14,8 mg CaO im Liter, enthielt Spuren von Nitraten, sehr viel Nitrite und eine Härte von 2,5 D.Gr.; sein Gehalt an PbO betrug 17,5 mg im Liter. Die Wasserprobe, die vor dem Anschluſs an das Bleirohr entnommen war, war nitritfrei und zeigte sonst eine von obiger Probe nur wenig abweichende Zus. Eine später aus der Bleirohrleitung entnommene Probe ergab nur 2 mg N_2O_5 und 3,2 mg PbO; die Leitung war währenddessen gesperrt gewesen. Anfangs wurde das Gutachten dahin abgegeben, daſs die Pb lösende Wrkg. des vorliegenden W. unterstützt worden sei durch die lange Bleirohrleitung, durch die Beschaffenheit des W. an sich, namentlich die geringe Härte, und durch geringe Mengen von eindringenden, nitrithaltigen Fäkalwässern. Später wurde diese Ansicht aufgegeben, nachdem Vf. eine Angabe SCHÖNBEINS gefunden hatte, wonach Pb wss. Lgg. von Alkalinitraten zu reduzieren und das entstandene Alkalinitrit Pb zu lösen vermag. Nachprüfungen dieser Angaben bestätigten diesen Vorgang. Denselben Prozeſs bewirkt Zn, in geringem Grade auch Fe; Cu, Sn, Messing dagegen verhalten sich ganz indifferent zu wss. Lgg. von Nitrat.

Die Erklärung für das Auftreten von Pb im fraglichen W. wurde nun modifiziert, nachdem auch in dem zuerst untersuchten W. nach längerem Stehen in einer Flasche jetzt bei Prüfung auf N_2O_5 ein Gehalt von 9,1 mg N_2O_5 gefunden wurde, während das W. früher mit Diphenylamin geprüft nur Spuren von N_2O_5 ergeben hatte. Durch die Berührung des W. im Pb-Rohr war eine Reduktion der N_2O_5 zu N_2O_3 vor sich gegangen, und letztere hatte die Pb-Lsg. begünstigt. Vf. weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, daſs die qualitative N_2O_5-Rk. mit Diphenylamin unter Umständen zu Täuschungen Veranlassung geben kann, u. daſs ferner schon geringe Nitratmengen dazu genügen, eine Bleilsg. herbeizuführen. Die Undichtigkeit der langen Bleirohrleitung hatte sich nach späteren Ermittlungen nicht bestätigt. Vf. schlieſst sich den Ansichten RUZICKAS über die Ursachen der Pb-Aufnahme durch W. (Arch. f. Hyg. **41**. 23; C. **1902**. I. 131) in allen Punkten an; nur hat man bei der Erklärung des Pb-Angriffs durch dest. W. nicht nötig, die Ggw. von Luft, bezw. gel. O anzunehmen, da dest. W. selbst zu einem (wenn auch geringem) Teil ionisiert ist, und die Ggw. von geringen Mengen H- u. OH-Ionen die B. des $Pb(OH)_2$ auch im dest. W. hinreichend erklärt.

Im oben erwähnten Falle hat sich die Schwefelung der Bleirohre nicht als schützend gegen den Bleiangriff durch das W. erwiesen. (Arch. f. Hyg. **54**. 325 bis 334. Prag. K. k. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensm. d. Dtsch. Univ.) PROSK.

A. Trillat, *Über die antiseptischen Eigenschaften der bei der Verbrennung des Zuckers entstehenden gasförmigen Produkte.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 215; C. **1905**. II. 565.) Vf. beschreibt einige Verss., welche die bakteriziden Eigenschaften der genannten Prodd. darlegten. Unter einer 10 l fassenden Glasglocke, unter der 5 g Zucker auf einer Metallplatte verbrannt wurden, wurden Bouillonkulturen und mit Bakterienkulturen getränkte Gazestückchen in 4 Stunden sterilisiert, während die Verdampfung von 0,05 g Kreosot für die Sterilisierung nicht genügte. Die Verbrennung von 4 kg *Zucker*, von 6 kg Zucker in 2 Portionen, bezw. von 6 kg *Melasse* in einem 100 cbm fassenden Raume führte dagegen wohl in der Mehrzahl der Fälle, doch nicht in allen eine Sterilisation infizierter Gegen-

wrkg. der offizinellen, ausschliefslich mit Vaseline hergestellten Quecksilberoxyd-Augensalbe auf die Umsetzung des HgO mit dem NaCl der Tränen in $HgCl_2$ und NaOH zurück, welch letzteres durch die Vaseline nicht neutralisiert werden kann. Um dieses zu erreichen, schlägt Vf. vor, die Salbe aus 1 g orangefarbenem HgO (J. Pharm. Chim. [6] **16**. 439; C. **1902**. II. 1519), 9 g Vaseline und 10 g Wollfett zu bereiten. Das Wollfett wirkt auf das HgO nicht reduzierend. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 100—3. 1/2. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

David Hooper, *Storaxproben.* Vf. macht nachdrücklich auf die Verfälschung von Storax aus Bombay und Kalkutta aufmerksam und fordert von den Pharmakopöen für orientalischen Storax die Festsetzung eines Mindestgehaltes von 20% Zimtsäure. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 107. 3/2.) LEIMBACH.

Agrikulturchemie.

F. Löhnis, *Untersuchungen über den Verlauf der Stickstoffumsetzungen in der Ackererde.* Vf. suchte die Frage zu beantworten, in welcher Weise die Beschaffenheit und Bearbeitung des Bodens, die Witterung, die Düngung und der Pflanzenbestand des Feldes V. und Wirksamkeit der N-Bakterien in der Ackererde beeinflussen. Er nahm daher Impfungen zweckentsprechend zusammengesetzter Lagg. mit 10% Erde vor, um damit den Einfluſs obiger Faktoren zu ermitteln. Die Unters. erstreckte sich auf die B. von NH_3 aus Knochenmehl, Kalkstickstoff und Harnstoff, die B. von Salpeter, Zers. des letzteren und N-Assimilation. Auf dem Felde wurde ferner durch entsprechende Vers. die Einw. der verschiedenen Bodenbearbeitung und N-Düngung auf das Ernteergebnis festgestellt. Die an den verschiedenen Umsetzungen vorwiegend beteiligten Bakterien wurden isoliert und auf ihre Fähigkeiten geprüft.

Man erhält durch Impfungen zweckmäſsig gewählter Lagg. mit Erde wertvolle Anhaltspunkte bezüglich der durch Mikroben in der Ackererde veranlaſsten Umsetzungen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**.. II. Abt. 361—65. 430—35. 3/11. u. 21/11. 1905. Leipzig. Bakter. Lab. des Landw. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

J. Dumont, *Über die Absorption der Alkalicarbonate durch die Mineralbestandteile des Bodens.* Um diese Absorption aufzuklären, hat Vf. Sand, Ton, Kaolin, Kieselsäure, Tonerde und Ferrihydrat auf eine bestimmte Menge einer n. K_2CO_3-Lsg. einwirken lassen und in verschiedenen Zwischenräumen die entwickelte CO_2 gemessen. Die Resultate waren folgende. Sand wirkt gar nicht, Kaolin nur wenig auf die Alkalicarbonate ein. Kieselsäure zers. selbst in getrocknetem Zustande die Carbonate in der Kälte, jedoch weniger energisch als das Tonerde- u. Ferrihydrat. Die eigenartige Wrkg. der Tonerde gleicht völlig derjenigen des Tons. — Es folgt hieraus, daſs die Absorption der Alkalicarbonate durch die Mineralbestandteile des Bodens in der Hauptsache eine rein chemische Erscheinung ist, und daſs der Ton der Ackererde eine nur sehr entfernte Ähnlichkeit mit dem Kaolin besitzt. Nach dem Vermengen mit dem Ackerboden dürfte das Kaolin ohne Zweifel tiefgehende physikalische Veränderungen erleiden, die ihn dem Ton des Bodens ähnlich machen. — Schlieſslich wirft Vf. die Frage auf, weshalb wohl der Ton auf die Carbonate eine stärkere Wrkg. äuſsere als eine gleichgroſse Menge seiner Bestandteile, einzeln oder zusammengenommen. Es ist nach seiner Ansicht verfrüht, für diese Tatsache eine Erklärung geben zu wollen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 345—47. [5/2.*].) DÜSTERBEHN.

L. Maquenne, *Bemerkungen zur vorstehenden Abhandlung von J. Dumont.* Zu

der von DUMONT am Schluſs seiner Abhandlung aufgeworfenen Frage bezüglich der absorbierenden Eigenschaften des Tons bemerkt Vf., daſs diese Eigenschaften in der chemischen Konstitution des Tons vollkommen ihre Erklärung fänden und eine notwendige Folge derselben seien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 347. [5/2.*].) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

V. Goldschmidt, *Glühverlust als mineralogisches Kennzeichen.* Die Mitteilung ist das Programm zu Arbeiten, die über Genauigkeit und Anwendbarkeit des Glühverlustes zur mineralogischen Diagnose Aufschluſs geben sollen. Bei frischem Material und gegebenen Bedingungen des Glühens muſs der Glühverlust für jedes Mineral eine bestimmte Zahl sein. Die Prozedur des Glühens wird sich nach den vorhandenen Hilfsmitteln und der zur Verfügung stehenden Mineralmenge richten. Man kann über der Spirituslampe, im Gasgebläse, elektrischen Ofen, aber auch in der Muffel oder im Windofen glühen. (N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 16—19. 3/2. Heidelberg.) HAZARD.

V. Goldschmidt und **P. Hermann**, *Glühverlust der Zeolithe als deren mineralogisches Kennzeichen.* 30—100 mg wurden, auf einer auf 0,1 mg empfindlichen Wage abgewogen, im Platinlöffel über der Spirituslampe geglüht u. alle 10 Minuten bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz gewogen, letztere war meist schon bei der 2. Wägung erreicht. Das Material wurde in Stücken angewendet. Der Wassergehalt wird durch den Glühverlust angegeben, welcher also zugleich ein Teil der quantitativen Analyse ist. In der folgenden Aufzählung ist dem Glühverlust nach Prozenten in Klammern der H_2O-Gehalt nach HINTZES Handbuch beigestellt. Analcim, Fassatal 8,3 (8,2); Apophyllit von Andreasberg 16, Guanajuato 17, Lake Superior 16 (16,1); Brewsterit von Strontian 14 (13,6); Chabasit von Fuchsberg b. Striegau 22, Annerod 21 u. 19, Oberstein 21 (21,3); Desmin von Belanitos Mine 18, Island 19, Striegau 18 (17,2); Edingtonit von Bohlet 12 (11); Epistilbit von Island 15,5 (14,8); Faujasit von Groſs-Buseck 27,5 (28,1); Gismondin von Burkards (Vogelsberg) 21 (20,6); Gmelinit von Two Islands 21 (21,1); Harmotom von Kongsberg 16, Oberstein 14,5 und 16, Andreasberg 13 (13,9); Heulandit vom Berufjord 16 (14,8); Laumontit von Baveno 14, Fassa 13 (15,3); Mesolith von Hauenstein 13 (12,4); Natrolith von Salesl 9,8 u. 9,6, Stempel 9,8, Fassatal 9, Hohentwiel 9,6, Montecchio (Vicenza) 10 (9,5); Phillipsit von Nidda 17, Kaiserstuhl 17, Bürgenheim 17, Stempel 17 (16,5); Skolecit von Island 13 (13,8); Thomsonit vom Pufler Loch 13, von Kaaden 12 (13,8). — Datolith, Pektolith und Prehnit, deren Stellung zu den Zeolithen nicht sicher ist, geben nicht das ganze W. über der Spirituslampe her. Datolith von Arendal 3, Bologna 1, Bergenhill 5 (5,6); Pektolith von Patterson 1,0 (2,7); Prehnit vom Fassatal 1,4—1,6, Dauphiné 2 (4,4). (N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 20—26. 3/2. Heidelberg.) HAZARD.

W. F. Hillebrand, *Vorläufige Mitteilung über ein neues Quecksilbermineral aus Terlingua, Texas.* Das Mineral enthält Hg, N, Cl, SO_4, wahrscheinlich O und möglicherweise auch H, und scheint einer in der Natur noch nicht beobachteten Körperklasse, den Quecksilber-Ammoniumsalzen, anzugehören. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 122. Jan. 1906. [14/12. 1905.] U. S. Geological Survey. Washington, D. C.) ALEXANDER.

E. T. Allen und **W. P. White**, *Wollastonit und Pseudowollastonit, polymorphe Calciummetasilikate.* Vff. stellten sich die Aufgabe, Wollastonit darzustellen und

seine Beziehungen zu der künstlichen Form zu studieren. Reinster Quarz und reinstes Calciumcarbonat entsprechend der Formel $CaSiO_3$ wurde geschmolzen (bei mehr als 1500°) und durch Einschütten in k. W. zu einem glänzenden, farblosen Glas abgekühlt. Aus diesem wurde dann durch Erhitzen auf 800—1000° echter Wollastonit erhalten. Das reinste Präparat hatte D^{25}. 2,915, das Glas D. 2,901 bis 2,905. Sowohl der monokline natürliche, wie der künstliche Wollastonit gehen bei 1180° in den hexagonalen Pseudowollastonit über. Aus letzterem liefs sich durch längeres Erhitzen auf 800—900° mit künstlich dargestelltem Calciumvanadat (1 g auf bis 5 g Pseudowollastonit) wieder Wollastonit herstellen. Der Pseudowollastonit schm. bei 1512° und hat D^{20}. 2,912. Wollastonit und Pseudowollastonit sind nach alledem enantiotrope Formen des Calciummetasilikats. Die genaue optische Unters. der natürlichen und künstlichen Prodd. wurde von F. E. WRIGHT vorgenommen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **21**. 89—108. Febr. Geophysical Laboratory. U. S. Geological Survey.) ETZOLD.

M. Sidorenko, *Magnetkies aus Gruschewkaanthracit und die Produkte seiner Metamorphose (gediegenes Eisen und Limonit).* Im Anthracit von Gruschewka im Dongebiet findet sich sehr selten Magnetkies von lamellenartiger Struktur. Zwischen den Lamellen findet sich unregelmäfsig verteilt gediegenes Eisen als Pünktchen, Drähtchen und Schüppchen. Dasselbe ist durch Reduktion aus dem Magnetkies entstanden. (Schriften neuruss. Naturf.-Ges. **25**. 71—81. Odessa; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 13—14. 3/2. Ref. Doss.) HAZARD.

S. Popow, *Über zwei neue phosphorhaltige Mineralien von den Ufern der Strafse von Kertsch.* Die Mineralien stammen aus Limoniterzschichten. 1. *Paravivianit*, $(Fe, Mn, Mg)_3P_2O_8 \cdot 8H_2O$. Durchsichtige, etwas blaue Nadeln, D. 2,66—2,67, Härte reichlich 2. Pulver und Strich blau. Kein Eisenoxyd. Vom Vivianit durch die Mg- u. Mn-Beimischung verschieden. — 2. *Kertschenit*, $(Fe, Mn, Mg)O \cdot Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 7H_2O$. Dunkelgrün, fast schwarz, radialfaserige Aggregate, D. 2,65, Härte 3,5. Strich und Pulver grün.

	P_2O_5	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O	Summe
1.	27,01	—	39,12	2,01	1,92	0,48	29,41	100,00
2.	28,20	32,93	9,49	1,92	1,55	0,47	24,98	99,54.

(Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 112—13. 15/2. Min. Inst. Moskau.) HAZARD.

Luigi Colomba, *Kristallisierter Rhodonit von S. Marcel (Valle d'Aosta).* Auf der Manganerzlagerstätte wurde der ziemlich verbreitete Rhodonit jetzt auch in kleinen Kristallen gefunden, zum Teil mit Braunit, zum Teil mit Albit, sowie mit Granat, derbem Quarz und Ti-haltigem Eisenglanz. Die Farbe ist hellrosenrot, orangefarben oder bei der Verwitterung braun. Vf. fand in den Kristallen die Zus. 1., EBELMEN am dichten Rhodonit 2., demnach ist die Formel $7MnSiO_3 + CaSiO_3$.

	SiO_2	MnO	CaO	Summe
1.	46,71	47,73	5,41	99,85
2.	46,37	47,38	5,48	99,23.

(Atti R. Accad. d. Sc. di Torino **39**. 4 SS. [17/4.° 1904]; N. Jahrb. f. Mineral. I. **1906**. 24—25. 3/2. Ref. BAUER.) HAZARD.

E. Hussak, *Mineralogische Notizen aus Brasilien. 2. Über Nephrit von Baytinga, Bahia, Brasilien.* An dem Fundort in der Nähe von Amargosos im Granit-

gebiet von Südbahia wurde sowohl roher wie bearbeiteter Nephrit beobachtet. Der Rohnephrit war teils hellgrün, grobkörnig, mit vielen ockerroten Flecken bedeckt, teils dunkler grün verworrenfaserig ohne rote Ockerflecken, ganz dem Material von Neuseeland und Jordansmühl gleichend. Beide Varietäten gehen ineinander über. Die körnige Varietät hat die Zus. 1., die faserige 2. (durch Verwitterung weifs gefärbt).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	P_2O_5	H_2O	Summe
1.	54,76	4,08	—	1,80	14,31	21,26	0,40	3,72	100,33
2.	57,51	3,11	Sp.	—	14,65	21,80	—	3,39	100,46.

(Annalen des k. k. naturhist. Hofmuseums Wien **19**. 85—95; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 25—26. 3/2. Ref. BAUER.) HAZARD.

E. Hussak, *Mineralogische Notizen aus Brasilien. 3. Über Hamlinit aus diamantführenden Sanden von der Serra de Congonhas bei Diamantina, Minas, Brasilien.* Der Sand (Cascalho) enthält aufser eckigen Quarzkörnern überwiegend nur Titanmineralien (nicht gerollten Rutil, Titanoxydfavas, Senait, Anatas, Titaneisen etc.), aufserdem aber hellrosaen, hellgelben oder farblosen Hamlinit in eckigen Kristallbruchstücken, wie er bis jetzt nie dort in Diamantseifen gefunden worden ist. Er bildet Rhomboeder oder dünne Tafeln, besitzt basale Spaltbarkeit, ist optisch positiv, einachsig, ohne Anomalien, hat D. 3,254—3,281 und wird von SS. nicht angegriffen. Er ist reines Hydrophosphat ohne Ba und F. (Annalen des k. k. naturhist. Hofmuseums Wien **19**. 85—95; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 27 bis 28. 3/2. Ref. BAUER.) HAZARD.

Max Bauer, *Weitere Mitteilungen über den Jadeït von Ober-Birma.* Vf. beschreibt namentlich Stufen aus dem Jadeïtbruch von Tammaw und macht wahrscheinlich, dafs auch der Jadeït von Ta-li-fu birmanischen Ursprungs ist, indem letztere Stadt blofs den Handelsplatz des Minerals darstellt. Beobachtet wurden Druckwrkgg., Einschlüsse von Orthoklas im Jadeït und solche von Jadeïtkörnchen oder -stäubchen im Feldspat. (Centr.-Bl. f. Min. u. Geol. **1906**. 97—112. 15/2. Marburg.) HAZARD.

G. Spezia, *Dynamometamorphismus und Mineralbildung.* Seine Experimente über Mineralbildung bei hohem Druck zusammenfassend, macht Vf. begründete Einwände gegen die GRUBENMANN-BECKEschen Anschauungen von der Metamorphose des Grundgebirges. Kalk und Quarz sollten infolge hohen Druckes durch Volumenverminderung Wollastonit geben, Vf. erhielt aber solchen weder bei seinen Verss., noch sah er ihn in Alpentunneln. Ebensowenig könne aus Albit u. Nephelin Glaukophan resultieren, denn wo solle das Fe und Mg herkommen, das zum Bestande der Glaukophane gehört. Ferner sei zu bedenken, dafs die mit der Tiefe zunehmende Wärme einen Teil des Druckes aufhöbe, dafs die Elastizität in Frage komme, die gleichfalls dem Druck entgegenwirke. Lokal könne wohl ein Zerdrücken eintreten, auch könne durch einseitigen Druck Lag. an der einen, Neubildung an der anderen Stelle vorkommen, und das erkläre einen Teil der sogen. dynamometamorphischen Vorgänge, u. zwar besser als die Volumenverminderungstheorie BECKEs oder die bruchlose Faltung von HEIM, das eigentliche Agens aber bleibe immer die Wärme. Man solle daher statt von Dynamo- von Thermometamorphose sprechen. (Atti Accad. d. Sc. **40**. 18 SS. [7/5.* 1905]. Torino; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 47—48. 3/2. Ref. DEECKE.) HAZARD.

F. F. Tuckett, *Merkwürdige Beispiele atmosphärischer Erosion an Gesteinen in*

Korsika. In Höhen von 5—6000 Fuſs beobachtete Vf. an Gesteinsklippen u. losen Blöcken, daſs die Verwitterung im Inneren der Gesteinsmasse vor sich ging, und letztere infolgedessen vollständig ausgehöhlt wurde. (Geol. Mag. New Ser. Dec. [5] 1. 12—13; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 45. 3/2. Ref. Busz.) Hazard.

Arthur Dieseldorff, *Neue Manganerzvorkommen in British Nord-Borneo.* Seit Jahresfrist hat man begonnen, in der Gegend von Taritipan an der Marudubai fast unerschöfliche Manganerzlagerstätten bergmännisch zu bearbeiten, und hofft, pro Jahr 50 000 t fördern zu können. Das Haupterz ist Psilomelan, der auch in der Regenzeit höchstens 6% W. aufnimmt. Die Manganerze sind frei von Cu, As, Ni, Baryt und haben im Durchschnitt weniger als 0,05 P u. S. Im Mittel enthält das Fördergut 14,6 SiO_2 und 50,4 Mn. Aufmerksam gemacht wird noch auf die reinen Limonite von Mankapad (82,03% Fe_2O_3) und die für Zuschlagszwecke vielleicht in Frage kommenden *Korallenkalke*, welche bestehen aus 0,24 SiO_2, 0,30 $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 95,14 $CaCO_3$, 1,23 $MgCO_3$, Sp. bis 0,39 SO_3, Sp. P_2O_5, 2,50 organ. Substanz. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 10—11. 13/1. Hamburg.) Etzold.

T. P. Mennell, *Durchschnittliche Zusammensetzung vulkanischer Gesteine.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs man bei Durchschnittsberechnungen vor allem die absolute M. der verschiedenen Eruptivgesteine berücksichtigen muſs, nicht einfach das Mittel der Analysenzahlen nehmen darf. Von allen Eruptivgesteinen machen die Granite die gröſste Menge aus, z. B. würde das Dartmoorgranitmassiv schon die Gesamtheit aller übrigen britischen Eruptivgesteine an M. überwiegen. Auch in Südafrika nehmen Granite groſse Areale ein, Vf. berechnet als Durchschnittszahl für den SiO_2-Gehalt aller Eruptivgesteine Rhodesiens 69,88 u. hält diese Zahl auch auf das übrige Afrika für anwendbar. Diese Zahl ergibt, daſs beim Einschmelzen sämtlicher Eruptivgesteine in die Granitmassen diese letzteren kaum eine chemische Veränderung erleiden würden. Hieraus kann man schlieſsen, daſs das Magma, aus dem auch selbst die basischsten Gesteine durch irgend einen Differentiationsprozeſs sich bilden, im wesentlichen seiner Zus. nach granitisch ist. (Geol. Mag. New Ser. [5] 1. 263—64. London; N. Jahrb. f. Mineral. **1906**. I. 46—47. 3/2. Ref. Busz.) Hazard.

Ochsenius, *Zur Entstehung des Erdöls.* Im Anschluſs an die Arbeit von Monke und Beyschlag (S. 497) weist Vf. darauf hin, daſs wiederholt so enorme Mengen von Tierleichen (z. B. von Heuschrecken, Schildkröten, Fischen) zusammengehäuft beobachtet worden sind, daſs mit deren Verwesung das Vorhandensein der mächtigsten Petroleumgebiete erklärt werden könnte. Ging die Verwesung ohne Luftabschluſs vor sich, so entweichen deren Endprodd., Kohlensäure u. Ammoniak. Dies mag bei den meist bitumenarmen oder -freien Algen-, Echinodermen-, Foraminiferen- und Muschelschichten der Fall gewesen sein, während Salz u. Ton die Entstehung von Bitumen ermöglichten. Zu der gleichen Vorstellung gelangte auch Bebtels in einem auf dem Petroleumkongreſs in Lüttich voriges Jahr gehaltenen Vortrage, der speziell an das Erdölvorkommen in der kaukasischen Provinz Kuban anknüpfte. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 54—56. 4/2. Marburg.) Etzold.

Th. Schlœsing, *Beitrag zur chemischen Untersuchung des Meerwassers.* Die Analyse I. einer Probe Meerwasser aus dem Mittelländischen Meere, welche am 12. Juli 1904 an der Küste von Tunis genommen worden war, stimmt mit einer solchen von Uriglio (Ann. Chim. Phys. [3] **27**) bis auf den K_2O- und Bromgehalt gut überein; Vf. fand mehr K_2O und weniger Brom als Uriglio. Um die K_2O- und Brombestst. zu kontrollieren, analysierte Vf. eine zweite Probe W. aus dem Mittelländischen Meere, entnommen zwischen Biserta und Marseille im Dezember

1905 (II.), und zum Vergleich eine Probe W. aus dem Atlantischen Ozean, entnommen am 15. Januar 1906 in der Nähe von Dieppe (III.). Die Resultate waren pro Liter:

	I.	II.	III.
D^{20}	1,0287	1,0286	1,0239
Alkalinität, als $CaCO_3$	0,126	0,127	0,099
H_2SO_4	2,516	2,551	2,120
Cl	21,676	21,376	17,830
Br	0,072	0,072	0,060
CaO (excl. Carbonat)	0,6174	0,599	0,519
MgO	2,365	2,361	1,993
Na_2O	15,984	16,017	13,410
K_2O	0,510	0,510	0,413
Gesamtsalzgehalt pro Liter	38,974	38,789	32,420

Die Hauptbestandteile und der Gesamtsalzgehalt des W. des Mittelländischen Meeres und des Atlantischen Ozeans stehen zueinander im Verhältnis von 1 : 0,831 bis 0,837. — Vf. zieht aus seinen Analysenresultaten folgende Schlüsse. Die Analyse I. wird in bezug auf die K_2O-Best. durch die beiden anderen bestätigt. Die Zus. des W. des Mittelländischen Meeres zwischen Frankreich und Afrika ist eine gleichmäfsige. Das W. des Mittelländischen Meeres unterscheidet sich von dem des Atlantischen Ozeans nur durch seinen Gesamtsalzgehalt; die Mineralbestandteile der beiden Meere sind nahezu die gleichen. Es dürften daher sämtliche Ozeane annähernd das gleiche Salzgemisch enthalten. Die Konstitution des Meerwassers wird wie diejenige der Atmosphäre so gut wie konstant sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 320—24. [5/2.*].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Delkeskamp, *Vadose und juvenile Kohlensäure.* Vados nennt Vf. die Kohlensäure, welche nahe der Erdoberfläche statthabenden Vorgängen ihre Entstehung verdankt, während die juvenile oder vulkanische Kohlensäure einen Bestandteil des Magmas bildet, beim langsamen Erstarren desselben ausgeschieden wird, also entweder als Einschluſs im fest gewordenen Gestein auftritt, oder als Exhalation den letzten Akt vulkanischer Tätigkeit darstellt. Die vadose Kohlensäure kann dem Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft entstammen oder organischen Ursprung haben, nämlich Braunkohlen-, Torf- oder Moorlagern entströmen oder endlich durch verschiedene chemische Prozesse aus Kalkstein etc. frei gemacht werden. Alle diese verschiedenen Bildungsmöglichkeiten werden an der Hand besonders charakteristischer Beispiele kritisch, namentlich auch vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus, behandelt, und zu diesem Zwecke wird die weit verstreute einschlägige Literatur zusammengetragen. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 33 bis 47. 4/2.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

A. Frank-Kamenetzky, *Ein neuer Getreideprüfer.* Der App. besteht aus einem engen Glascylinder, dessen oberer Teil zu einem trichterförmigen und der untere Teil zu einem kugelförmigen Gefäfs erweitert ist. Die Röhre ist geeicht, u. zwar so, daſs jedem Teilstriche ein Hektolitergewicht entspricht, vorausgesetzt, daſs die Best. mit 200 g ausgeführt wird. Zur Ausführung der Best. bringt man 200 g des zur Unters. vorliegenden Getreides möglichst auf einmal in den Trichter des Getreideprüfers, indem man letzteren möglichst vertikal hält. Man liest nun an der Skala die entsprechende Zahl ab, die direkt das Hektolitergewicht angibt. Es

empfiehlt sich, bei der Ermittlung des Hektolitergewichts stets drei, mindestens aber zwei Bestst. auszuführen und aus den gefundenen Zahlen das Mittel zu nehmen. Soll die Bestst. mit nicht geputztem, bezw. schlecht geputztem Getreide ausgeführt werden, so muſs dasselbe vorher von Verunreinigungen, wie Stroh, Grannen, Steinchen etc. möglichst befreit werden. Der App. ist für ein hl-Gewicht zwischen 45—75 kg direkt anwendbar. Die Best. wird bei schweren Getreidearten (z. B. Weizen) mit 250 g, bei leichten Getreidearten (z. B. Hafer) mit 150 g ausgeführt u. die Ablesung entsprechend umgerechnet. Der App. gibt gute Übereinstimmung mit dem reichsamtlichen Getreideprüfer, er ist von FRANZ HUGERSHOFF-Leipzig zu beziehen. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 114—17. 16/2.) WOY.

Richard Kissling, *Versuche mit dem Dettmarschen Ölprüfapparat.* Vf. urteilt über diesen von der Firma Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. W. LAHMEYER & COMP. in Frankfurt a. M. hergestellten App. folgendermaſsen. Der DETTMARsche Ölprüfapp. kann als Meſsinstrument zur Beurteilung der Schmierfähigkeit von Schmierölen weder technischen, noch wissenschaftlichen Ansprüchen genügen. Die bei seiner Verwendung unvermeidlichen oder doch sehr schwer vermeidbaren Versuchsfehler sind so groſs, daſs die Resultate des App. unverwendbar erscheinen. Auch die von DETTMAR für die Temperaturkorrektur angegebene Formel ist unhaltbar. Mit einer anderen abgeänderten Tourenkorrektur erhielt Vf. günstigere Resultate. In der Technik wird man daher nach wie vor die Prüfung der Schmiermittel an den in Verwendung stehenden Maschinen selbst vornehmen. (Chem.-*Ztg.* **30**. 152—55. 21/2.) ROTH-Breslau.

Otto Mohr, *Die Zuverlässigkeit der Heizwertberechnung aus den Analysen der Brennstoffe.* Vf. bespricht die Fehlerquellen bei der Berechnung des Heizwertes von Brennstoffen nach der Elementaranalyse. Ganz besonders bringt der Schwefel Unsicherheit in die analytischen Daten hinein. Sulfatschwefel bleibt bei der Asche oder entweicht als SO_3. Aus FeS_2 wird Fe_2O_3 oder Fe_3O_4, daher fällt der Aschenwert um diesen Sauerstoffwert gegenüber den tatsächlichen Verhältnissen zu hoch aus. Da der Sauerstoffstickstoffwert einfach als Differenz der übrigen Werte von 100 berechnet wird, muſs dieser Wert um denselben Betrag zu niedrig ausfallen. In einem Beispiel machten diese beiden Fehler 147 Wärmeeinheiten aus. Bei Ggw. von Carbonaten ist auch die C-Best., bei Ggw. von W., das bei 106° noch nicht entweicht, wie in gipshaltigen Kohlen, die H-Best. unrichtig. Daher ist es nicht ratsam, aus der sog. Verbandsformel den Heizwert zu berechnen. Die sehr leicht und mit geringen Mitteln durchführbare W.- u. Aschenbest. in Kohlen kann wohl Anhaltspunkte zur Beurteilung der Güte des Brennstoffes geben, daraus den Heizwert berechnen zu wollen mit Benutzung der GMELINschen Formel kann zu schweren Täuschungen Anlaſs geben. Sowohl bei Lieferungsverträgen als auch bei Heizversa. soll ausschlieſslich der in der kalorimetrischen Bombe ermittelte Heizwert, vermindert um die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers, der korrigierte Heizwert, maſsgebend sein. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 76—78; Zeitschr. f. Spiritusindustrie **29**. 75—76. 17/2. Berlin. Feuertechn. Abt. d. Inst. d. Gärungsgew.) WOY.

W. W. Skinner, *Eine Methode zur Bestimmung von Schwarzalkali in Berieselungswässern und Bodenextrakten.* Unter der Bezeichnung „*Schwarzalkali*“ werden gewisse Salze verstanden, die einen korrodierenden Einfluſs auf Pflanzen ausüben u. auch die Fähigkeit besitzen, den Humusgehalt des Bodens mit dunkelbrauner oder schwarzer Färbung zu lösen, speziell das Carbonat oder Dicarbonat des Natriums. Die einen ähnlichen Einfluſs ausübenden Carbonate des K u. Li sind selten in genügenden Mengen vorhanden, um in Betracht kommen zu können.

Die Alkalisalze sind meist, wenigstens teilweise, als Dicarbonat zugegen. Da jedoch das in einer Lsg. enthaltene Dicarbonat nach dem Verdunsten der Lsg. schnell in Carbonat übergeht, ist schliefslich der Einfluſs auf die Pflanzen der gleiche, ob die in der ursprünglichen Lsg. enthaltenen Na-Salze als Carbonat oder als Dicarbonat zugegen waren.

Zur Best. des Schwarzalkalis empfiehlt Vf. die folgende Methode: 200 ccm des zu prüfenden W. oder der Bodenlsg. werden in einer Platin- oder Silberschale je nach der Menge der vorhandenen l. Ca- und Mg-Salze (meist genügt die geringere Menge) mit 50—150 ccm $^1/_{50}$-n. Na_2CO_3-Lsg. (1 ccm = 0,00106 Na_2CO_3) versetzt u. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit CO_2-freiem W. in eine 100 ccm-Flasche übertragen, zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und die Lsg. stehen gelassen, bis sie vollkommen klar geworden ist (gewöhnlich 12—15 Stdn. lang). 50 ccm der klaren Lsg. (= der Hälfte der angewandten Menge W. u. des zugefügten Alkalis) werden, ohne daſs der Satz aufgerührt wird, in eine vollkommen weiſse, von jeder rötlichen Färbung freie Glasstopfenflasche von ca. 250 ccm Fassungsvermögen gebracht, 5 ccm Chlf. und 1 ccm Erythrosinlsg. (0,25 g : 1000) zugefügt und mit $^1/_{50}$-n. H_2SO_4 bis zur Entfärbung titriert. Nach jedem Zusatz von S. wird stark geschüttelt. Die durch das Chlf. bewirkte milchige Trübung veranlaſst, daſs der Endpunkt scharf abgelesen werden kann. — CO_2-freies W. wird dadurch erhalten, daſs destilliertes W. unter lebhaftem Sieden auf $^1/_3$ seines ursprünglichen Volumens eingedampft wird. Es darf keine gewöhnliche Waschflasche benutzt werden, da der Atem des Analytikers die Resultate fehlerhaft machen kann.

Ist weniger H_2SO_4 erforderlich, als der Hälfte des zugefügten Na_2CO_3 entspricht, so ist ein Teil des zugefügten Na_2CO_3 durch Einw. auf l. Salze von Ca und Mg umgewandelt. Die ursprüngliche Lsg. enthält dann kein Schwarzalkali, sondern einen Überschuſs an sog. beständiger Härte. Die Härte wird gewöhnlich in Äquivalenten $CaCO_3$ oder $CaSO_4$, bei Berieselungswässern am besten in letzteren, ausgedrückt. Die Differenz zwischen den verbrauchten ccm H_2SO_4 und der für die Hälfte des zugefügten Na_2CO_3 erforderlichen Menge, multipliziert mit 0,00136, ergibt die äquivalente Menge $CaSO_4$ für 100 ccm W. — Wird mehr als die der halben zugefügten Menge Na_2CO_3 äquivalente Menge H_2SO_4 verbraucht, so enthält die ursprüngliche Lsg. Schwarzalkali, und die Differenz der verbrauchten ccm $^1/_{50}$-n. H_2SO_4, multipliziert mit 0,00106, ergibt die in 100 ccm W. enthaltene Menge Schwarzalkali. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 77—80. Jan. U. S. Dep. of Agr., Bureau of Chem.) ALEXANDER.

D. J. Hissink, *Kalkbestimmung im Boden.* Vf. hat die verschiedenen Methoden der CaO-Best. geprüft und hält die Best. nach NEUBAUER (S. 83) für die einfachste, nach der 50 ccm der salzsauren Lsg. (20 g Boden) im Pt-Tiegel zur Trockene gedampft, dann bis zu schwacher Rotglut weiter erhitzt, gepulvert u. wieder erhitzt werden. Nach der Abkühlung gibt man W. zu, wonach keine Spur saure Rk. festzustellen sein darf, dann 2—5 g NH_4Cl, erwärmt auf dem Wasserbade, bis keine NH_3-Entw. mehr zu beobachten ist, spült alles in einen 125 ccm-Kolben, fügt einige Tropfen NH_3 hinzu, kocht ein paar Minuten, kühlt ab, füllt auf, mischt, filtriert durch ein kleines trockenes Filter und benutzt 100 ccm für die CaO u. MgO-Best. Die Gefahr, daſs Verluste entstehen durch B. von Ca- und Mg-Silikaten, wird durch Zusatz von NH_4Cl gehoben. Möglich ist, daſs in dem Fe-Al-Nd. nach der Acetatmethode einiger Kalk zurückbleibt, doch ist das noch nicht sicher erwiesen. (Chemisch Weekblad **3**. 73—78. 10/2. [Jan.] Rijkslandbouwproefstation Goes.) LEIMBACH.

J. F. Liverseege, *Eine Methode zur Bestimmung der Trübe des Wassers.* Zum zahlenmäſsigen Vergleich verschieden starker Trübungen des W. beobachtet Vf.

durch eine 2 Fuſs dicke Wasserschicht Buchstaben von verschiedener Gröſse in einer Ordnung wie sie die Augenärzte benutzen. Die Trübung ist 0, wenn Buchstaben für 2,5 Fuſs n. Sehvermögen durch das W. hindurch zu lesen sind, u. wird weiterhin so bezeichnet, daſs man von der Zahl, die angibt, auf wieviel Fuſs Abstand die Buchstaben bei n. Sehvermögen sichtbar sind, 2,5 Fuſs abzieht. Beobachtet man durch eine weniger dicke Schicht, so ändern sich die Zahlen nicht im gleichen Verhältnis mit der Dicke der Schicht. Bei Beobachtung durch 1 Fuſs lange Röhren erniedrigen sich die Zahlen für die Trübung nur um etwa den 10. Teil, so daſs man also die Dicke der Schicht jeweils angeben muſs. Für bakteriologische Unters. scheint die Methode nicht genau genug. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 45. 31/1. 1906. [14/12.* 1905.] Birmingham.) LEIMBACH.

G. Lunge, *Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen.* Vf. hat gemeinsam mit LWOFF (Z. f. angew. Ch. **1894**. 348; C. **94**. II. 254) eine kolorimetrische Methode zur Best. geringer Mengen N_2O_3 in Schwefelsäure angegeben, die auch Anwendung in der Wasseranalyse gefunden hat. Vf. ist durch HAASTRUP darauf aufmerksam gemacht worden, daſs bei genauer Innehaltung der Vorschrift, wie sie sich in HAGERs Handbuch der pharmaceut. Praxis **1905**. 334 und in dem AHRENSschen pharmazeut. Kalender für 1905. 245 findet, die Methode öfters versagt, wenn man nicht dem zu prüfenden W. etwas Schwefelsäure zusetzt. Das hat seinen Grund darin, daſs die für Prüfung der H_2SO_4 gegebene Vorschrift direkt auf die Unters. des W. übertragen worden ist. Bei ersterer, wie auch bei der Verwendung der behufs der Haltbarkeit ebenfalls mit H_2SO_4 hergestellten Normallsg. wird vorgeschrieben, eine gröſsere Menge (5 g) Natriumacetat zuzusetzen. Dies geschieht, um die freie H_2SO_4 zu entfernen, deren groſser Überschuſs die Rk. verhindert. Wenn man aber W. prüfen will, so muſs man das „Reagens“ diesem direkt zusetzen, ohne Zusatz von Natriumacetat. Natürlich muſs auch bei der Wasseranalyse die stark schwefelsaure Normallsg. diesen Zusatz von Natriumacetat erhalten, nicht aber das zu prüfende W. selbst. Das einfachste ist natürlich, die bei HAGER u. s. w. gegebene Anweisung zur Prüfung des W. dadurch zu berichtigen, daſs man die Worte: „fügt 5 g kristall. reines Natriumacetat“, da wegläſst, wo von dem zu prüfenden W. (40 ccm auf 1 ccm des Reagens) die Rede ist. Dann braucht man nicht nur keine H_2SO_4 hinzuzusetzen, sondern soll dies gar nicht tun. (Z. f. angew. Ch. **19**. 283. 16/2. [18/1.].) WOY.

Christian, *Zum Nachweis fäkaler Verunreinigungen von Trinkwasser.* Die Unters. eines verdächtigen W. auf die Ggw. von „Bakterium coli“ kann mitunter wertvolle Anhaltspunkte für seine Beurteilung liefern. Vf. führt dies des näheren aus und bespricht die dafür empfohlenen Methoden, unter denen die von EIJKMAN (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenkunde **37**. I. Abt. 742; C. **1905**. I. 466) beschriebene einen Fortschritt auf diesem Gebiete bedeutet. Da man aber kein absolutes Kriterium für den „echten“ Colibacillus besitzt, so bleibt nichts übrig, als die praktische Leistungsfähigkeit des Verf. an einer möglichst groſsen Anzahl von WW. zu erproben, deren Verhältnisse bekannt sind. Von den Berliner WW., die Vf. untersuchte, zeigten die verunreinigten stets positiven Ausfall. Kanalwasser gab noch bei 0,000001 ccm die EIJKMANsche Erscheinung, Drainwasser der Rieselfelder bei 0,0001 ccm, Spreewasser bei 0,001 ccm, dagegen gaben gute Brunnenwässer und das Berliner Leitungswasser selbst bei Verwendung von 100 ccm und darüber keine Gärungserscheinungen in der EIJKMANschen Nährlsg. 10—20 ccm W. werden für praktische Zwecke genügen. Bei positivem Ausfall entsteht diffuse Trübung und meist reichliche Gasbildung.

Eine Prüfung verschiedener Colistämme ergab ferner, daſs sie alle auf dem

EIJKMANschen Nährboden bei 46° Gärung lieferten, dagegen taten dies nicht die vom Frosch und von Fischen stammenden Darmbakterien. Anwendung von Milchzucker an Stelle der Glucose bietet keine Vorteile. (Arch. f. Hyg. 54. 386—95. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Emil Petersen, *Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Maßanalyse.* Vf. glaubt, daſs in der Laboratoriumspraxis nur noch ausnahmsweise die Normallsgg. wirklich genau eingestellt werden, man sich vielmehr damit begnügt, die Titerfll. von der ungefähr passenden Stärke herzustellen, um nachher diese genau zu bestimmen. Er macht den Vorschlag, die Benutzung der genauen Normallsgg. sowohl beim Unterricht als in der Praxis des Chemikers, bei der Titrierung u. bei der Berechnung der Resultate ganz aufzugeben und dafür folgende Arbeitsweise einzuführen: Als das titrimetrische Äquivalentvolumen einer Lsg. kann die Anzahl ccm bezeichnet werden, in welcher das titrimetrische Äquivalentgewicht des gel. Stoffes in g enthalten ist. Das Äquivalentgewicht einer (festen oder fl.) Mischung in Bezug auf einen bestimmten Bestandteil derselben kann in analoger Weise die Gewichtsmenge in g bedeuten, die ein titrimetrisches Grammäquivalent des betreffenden Bestandteiles enthält. Das titrimetrische Äquivalentvolumen (bezw. Äquivalentgewicht) kann in allen Fällen als Bezeichnung der Stärke oder des Gehaltes benutzt werden. In den sehr seltenen Fällen, in welchen eine Substanz mit einem anderen maſsanalytischen Äquivalentgewicht fungiert als mit dem gewöhnlichen, muſs selbstverständlich dieses ausdrücklich angegeben und betont werden. Die Berechnung der Analysenresultate gestaltet sich mit den vorgeschlagenen Bezeichnungen sehr einfach und gleichartig. Will man z. B. das Äquivalentvolumen einer Lsg. durch Abwägung einer reinen Titersubstanz bestimmen, und bedeutet: a die Anzahl g der Titersubstanz; v ihr Äquivalentgewicht; b die verbrauchte Anzahl ccm der Lsg.; x das gesuchte Äquivalentvolumen derselben, so ist $x = \frac{b}{a} v$. Wird zur Bestimmung des unbekannten Äquivalentvolumens einer Lösung eine Titerflüssigkeit mit bekanntem Äquivalentvolumen benutzt, und ist: a die Anzahl ccm der Titerflüssigkeit; V ihr Äquivalentvolumen; b die Anzahl ccm der zu prüfenden Lsg.; x das Äquivalentvolumen derselben, so wird $x = \frac{b}{a} V$. Liegt eine (feste oder fl.) Mischung vor, in welcher ein Bestandteil bestimmt werden soll, und bedeutet in der letzten Gleichung b die abgewogene Anzahl g der Mischung, so ist x des Äquivalentgewicht der Mischung, d. h. die Gewichtsmenge derselben, welche 1 Grammäquivalent des Bestandteiles enthält. Wenn man schlieſslich zu der zu prüfenden Lsg. einen Überschuſs der Titerfl. gibt, mit der Lsg. einer dritten Substanz, deren Äquivalentvolumen $= V_1$ ist, zurücktitriert u. c ccm verbraucht, so ist: $x = \frac{bV}{a - c\frac{V}{V_1}}$. Mittels dieser drei Gleichungen wird man in fast allen Fällen die Analysenresultate berechnen können. Soll das Ergebnis in % (Anzahl g in 100 ccm der Lösung oder 100 g der Mischung) angesehen werden, so erhält man es aus: $100 \frac{v}{V}$, wobei v das Äquivalentgewicht des gel. Stoffes (bezw. des betreffenden Bestandteiles der Mischung), V das Äquivalentvolumen der Lsg. (bezw. das Äquivalentgewicht der Mischung) ist. (Z. f. anal. Ch. 45. 14—18. Februar. Kopenhagen. Univ.-Lab.) WOY.

H. Pellet, *Lakmus und Phenolphtaleïn zur Bestimmung der Alkalität oder Acidität von Zuckerfabriksprodukten.* Vf. spricht sich für die Verwendung des

Lakmus aus, das in Form des neutralen, nach Vf. hergestellten, empfindlichen Lakmuspapiers allen Ansprüchen genügt, während *Phenolphtalein* dadurch, daſs es durch die Ggw. verschiedener Substanzen, wie CO_2, SO_2, NH_3, und auch von der Temperatur beeinfluſst wird, keine verläſslichen Resultate ergibt. In der Zuckerfabrikation, speziell bei der Verarbeitung von Zuckerrohr, ist es nicht erforderlich, auch auf eine Alkalität der einzelnen Prodd. gegen Phenolphtalein zu sehen. Die B. von reduzierenden Zuckern bei der Verarbeitung von Säften, die sauer gegen Phenolphtalein, aber alkal. gegen Lakmus reagieren, ist nicht zu befürchten. Nach Vf. sollte das Phenolphtalein in der Praxis der Zuckerfabrikation verworfen oder wenigstens nicht allein verwendet werden. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 620—27. Dezember 1905.) MACH.

V. Hassreidter, *Von welchen Gesichtspunkten sind geröstete Blenden hinsichtlich ihres Entschwefelungsgrades zu beurteilen?* Der Totalschwefelgehalt einer gerösteten Blende gibt kein Kriterium für die Güte der Röstung, da verschiedene Begleiter der Blenden, wie Pb (als Bleiglanz), Ca, Mg u. Ba (als Carbonate oder Sulfate) bei der Röstung ganz oder teilweise in Sulfate übergehen. Man bezeichnet daher als „schädlichen", bezw. „austreibbaren" S die Differenz zwischen Totalschwefelgehalt (*a*) u. dem Sulfatschwefel (*b*). Diese Differenz (*c*) entspricht dem als Zinksulfatschwefel (*d*) u. Sulfidschwefel (*e*) zurückgebliebenen S; $a-b=c=d+e$. Die Best. von *c* aus $a-b$ ist schwierig und wenig exakt; man bestimmt besser $d+e$, und zwar den Zinksulfatschwefel durch Auslaugen mit w. W., das ZnS nach HASSREIDTER und VAN ZUYLEN (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **18**. 11; C. **1905**. I. 1433) mit $SnCl_2$ und HCl und Auffangen des H_2S in Bromsalzsäure. (Z. f. angew. Ch. **19**. 137—38. 26/1. 1906. [30/12. 1905.] TROOZ.) BLOCH.

L. L. de Koninck, *Bemerkungen über die Reaktion von Eisensalzen mit Schwefelnatrium.* Ferro- wie Ferrisalze geben mit Alkalisulfiden einen schwarzen Nd. von FeS, wobei die überstehende Fl. eine Grünfärbung, in sehr verd. Lagg. allerdings zunächst eine Braunfärbung annimmt. Diese Rk. tritt noch bei 0,25 mg Fe im l, bezw. bei 1 : 4000000 ein und entspricht an Empfindlichkeit der Rk. mit *Ferrocyankalium*. Zu beachten ist, daſs 0,01—0,03 mg Fe von $FeCl_3$ in reinem W. sich mit Ferrocyankalium nur nach vorherigem Ansäuern mit HCl färbt, weil $FeCl_3$ durch W. zers. wird, und bekanntlich basische Eisensalze mit Ferrocyanalkalien nicht reagieren. — Der Übergang der in sehr verd. Lagg. eintretenden Braunfärbung in Grün ist nicht auf eine Oxydation oder Reduktion, sondern wohl auf eine molekulare Umwandlung des FeS zurückzuführen, wie man sie bei den Farbenveränderungen von MnS (Rosa in Grün), CdS (Gelb in Rot), HgS und SbS (Rot oder Schwarz) annimmt. Die Grünfärbung kann nicht durch die B. eines Doppelsulfids erklärt werden, weil die wenig beständigen Doppelsalze von FeS mit Na_2S und K_2S keine derartige Färbung aufweisen. Das beste Verhältnis zum Auftreten und Bestehen der Grünfärbung und Lsg. des FeS liegt zwischen 1—0,4 ccm 2-n. Na_2S für 20 ccm Fl., d. h. bei 800—320 Mol. Alkalisulfid für 1 Atom Fe. Bei Ggw. von NaCl oder $Na_2SO_3, 7H_2O$ entsteht die Grünfärbung unter sonst gleichen Bedingungen langsamer als ohne diese Zusätze, und vergeht auch schneller, was für die Deutung der Erscheinung durch Annahme des kolloidalen Zustandes des FeS sprechen würde. Ferner hat Vf. die Beobachtung des öfteren gemacht, daſs Spuren von Fe die mit Alkalisulfiden entstehenden hellen Ndd., von z. B. *$ZnSO_4$* oder *Kaliumalaun*, stark färben. Im ersteren Falle scheint es sich allerdings um eine Verb. von ZnS mit FeS (dauernde Braunfärbung) zu handeln, während das sich mit dem FeS nicht verbindende Al ohne Einfluſs auf die Farbe des Nd. (grün) ist. *$MgCl_2$*-Lagg. bewirkten, wie die Al-Lagg., ebenfalls nur eine Grünfärbung, wobei eine inter-

mediäre Braunfärbung ausblieb. $CdSO_4$ bedingte eine gelbgrüne Färbung, die verschwand. Eine Verbindung zwischen FeS u. CdS findet nicht statt. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **19**. 181—89. Juli. [April.] 1905. Lüttich. Analytisch-chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Atherton Seidell, *Bestimmung von Quecksilber und Jod in antiseptischen Seifen.* In der Literatur finden sich mehrfach Hinweise auf die grofse keimtötende Wirksamkeit des *Quecksilberjodids*, welche die des $HgCl_2$ mehr als um das Doppelte übersteigt und auch in Seifen unverändert zur Geltung kommt. Dagegen finden sich keine Angaben über brauchbare Methoden zur *Bestimmung von Quecksilberjodid in Seifen*. Nach der folgenden Methode wurden befriedigende Resultate erhalten.

Eine gewogene Menge der Seife wird in einem Erlenmeyerkolben mit 150 ccm 95%ig. A. und 3—5 ccm konz. HCl versetzt, das Gemisch erwärmt und allmählich kleine Mengen W. zugefügt, bis beim Schütteln eine vollkommen klare Lsg. entsteht. Sind suspendierte Partikel oder Verunreinigungen vorhanden, so wird die Lsg. filtriert und dann ca. 1 Stunde lang ein langsamer Strom von H_2S-Gas eingeleitet. Das ausgefällte HgS wird dann durch einen sorgfältig vorbereiteten Goochtiegel filtriert. Die in der Lsg. vorhandene Fettsubstanz scheint die Tendenz des Nd., durch das Filter zu gehen, zu erhöhen, doch kann diese Schwierigkeit dadurch überwunden werden, dafs eine möglichst geringe Saugung angewendet wird. Der Nd. wird mehrere Male mit 95%ig. A. gewaschen. Die gefundene Menge HgS, multipliziert mit 1,955, ergibt die Menge des in der Probe enthaltenen Quecksilberjodids. Filtrat und Waschwässer vom HgS werden in ein Becherglas übertragen und auf dem Wasserbade bis auf die Hälfte oder $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens eingedampft. Der verdunstete A. wird durch W. ersetzt und nach dem Abkühlen das ausgeschiedene Fett abfiltriert. Die klare Lsg. wird in einem Schütteltrichter mit 25—50 ccm Chlf. und einigen Tropfen salpetriger S. versetzt und das in Freiheit gesetzte Jod schnell mit dem Chlf. ausgeschüttelt. Nach 2—3 maliger Wiederholung findet sich alles Jod in der Chlf.-Lsg. Diese wird durch wiederholtes Ausschütteln mit W. gewaschen, und die Waschwässer durch Behandeln mit frischem Chlf. von aufgenommenem Jod befreit. In der Chlf.-Lsg. wird schliefslich das Jod durch Titration mit n. Natriumthiosulfatlsg. bestimmt.

Die Salpetrigsäurelsg. wird dargestellt durch Einleiten des aus 10 g Stärke, 10 g As_2O_3 und 150 ccm HNO_3 (D. 1,3) entwickelten Stickoxydgases in 100 ccm konz. H_2SO_4. Diese Lsg. hält sich gut, und wenige Tropfen genügen, um die in der zu prüfenden Lsg. vorhandene Menge Jod in Freiheit zu setzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 73—77. Januar. U. S. Dep. of Agric. Bureau of Chem.) ALEXANDER.

C. Hoitsema, *Zur Bestimmung des Feinsilbers in grofsen Quantitäten silberner Münzstücke.* Zur Best. des Silbergehaltes in grofsen Mengen silberner Münzstücke sind in der niederländischen Münze bisher zwei Methoden üblich. Bei der meist üblichen wurde eine Durchschnittsprobe $^1/_2$—1%, bei Scheidemünzen etwa 4%, unter einer Kohlendecke eingeschmolzen und aus der Schmelze einige Schöpfproben (3—6 g) genommen, die auf gebräuchliche Weise analysiert werden. Bei der zweiten Methode wurde jedem Münzstück auf mechanischem Wege an bestimmten Stellen ein Stück entnommen. Diese Teilproben wurden gut gemischt und von ihnen eine gröfsere Menge, etwa 125 g gel., auf ein bestimmtes Vol. gebracht und ein aliquoter Teil hiervon wie eine gewöhnliche Silberprobe weiterverarbeitet. Vf. bespricht die Fehlermöglichkeiten der letzten Methode, welche zur Ausarbeitung einer neuen titrimetrischen Methode von höchster Genauigkeit Veranlassung gegeben haben.

Die Probenahme der Münzen findet nach dem STAsschen Verf. statt, und zwar

werden je 1000 Münzen bei bestimmter Anordnung der Löcher gestanzt. Bei kleineren Münzen wird auch ein Teil des Randes sektorartig mit entnommen, doch so, daſs in das Probemetall, welches $^1/_{10}$-n. Teil des Stückes wiegt, auch $^1/_{10}$-n. Teil des Randes der Münze einbegriffen ist. Von den sehr gut gemischten Stückchen wird so viel abgewogen, daſs diese Menge sehr nahe an 20 g Silber (groſse Probe) oder als „kleinere Probe" 5 g Silber enthält. Diese Mengen werden in 3 l-Flaschen gel. Die Flaschen sind über die obere Hälfte schwarz lackiert und befinden sich während der Arbeit in schwarzen, oben offenen Blechbüchsen, wodurch die Wrkg. des Lichts auf das Chlorsilber in genügender Weise ausgeschlossen ist. Für das Schütteln der Flaschen dient eine speziell für 4 Flaschen eingerichtete Maschine, welche von einem Elektromotor getrieben wird. Zur Titration dienen Stasse'sche Pipetten von 2000, bezw. 500 ccm Inhalt. Der Endpunkt der Rk. wird mit Büretten, die $^1/_{10}$-n. Ag- und $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg. enthalten, aufgesucht. Nach Durchsprechung der bei der Titration innezuhaltenden Vorsichtsmaſsregeln, um höchste Genauigkeit zu erzielen, zeigt Vf. an einigen Analysen, wie weit diese Genauigkeit getrieben werden kann. (Z. f. anal. Ch. **45**. 1—14. Febr.) Woy.

L. **Moser**, *Die gravimetrische Bestimmung des Wismuts als Phosphat und die Trennung desselben vom Kadmium und Kupfer.* Montemartini und Egidi haben gezeigt (Gaz. chim. ital. **30**. II. 377; C. **1900**. II. 1256), daſs von den möglichen neutralen Wismutphosphaten nur das Orthophosphat beständig ist. Wie früher Chancel und neuerdings Rügheimer und Rudolfi (Liebigs Ann. **339**. 349; C. **1905**. II. 4) erwiesen haben, hat dieses Phosphat die Zus. $BiPO_4$. Es ist in verd. HNO_3, namentlich bei Zusatz von Ammoniumnitrat, fast völlig unl. und eignet sich vorzüglich als Bestimmungsform des Wismuts. Die Fällung findet in möglichst schwach salpetersaurer, nicht zu konz. Lsg. durch Ammoniumphosphat statt, es wird mit h. W. ausgewaschen, der Nd. geglüht und als $BiPO_4$ gewogen.

Da die Phosphate von Cd u. Cu in HNO_3 l. sind, kann die Fällung als $BiPbO_4$ als Trennungsform des Bi von diesen beiden Metallen dienen. Die Trennung von Cd gelingt dann vollkommen, wenn wenig Cd neben viel Bi vorhanden ist. Überschreitet jedoch der Cd-Gehalt eine gewisse Grenze, dann ist es sehr schwer, ein vollkommen reines Bi-Phosphat zu erhalten, da bei der Fällung immer Cd-Salze mitgerissen werden, und man wegen der Schwerlöslichkeit des $BiPO_4$ eine doppelte Fällung nicht ausführen kann. Bei Einhaltung folgender Arbeitsweise gelingt es, verhältnismäſsig gute Resultate zu erzielen. Man setzt zu der mäſsig salpetersauren Lsg. von Anfang an 50—100 ccm $^1/_{10}$-n. HNO_3, erhitzt zum Sieden, fällt durch Ammoniumphosphat, dekantiert von dem sich gut absetzenden Nd. ab und digeriert den Nd. wieder mit 50—100 ccm $^1/_{10}$-n. HNO_3 unter Umrühren 3—5 Minuten in Siedehitze. Um hierbei in Lsg. gehende geringe Mengen $BiPO_4$ wieder zu fällen, gibt man schlieſslich 10—20 ccm Ammoniumphosphat zu. Cu-Salze werden nicht so leicht mitgerissen. Das Verf. bietet im Vergleich zu den gebräuchlichen Trennungsmethoden mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat keine Vorteile, da es nur innerhalb gewisser Grenzen anwendbar ist, dagegen ist die Bestimmungsform des Bi als Phosphat in der angegebenen Weise entschieden zu empfehlen. (Z. f. anal. Ch. **45**. 19—26. Febr. 1906. [Juni 1905.] Wien. Lab. der k. k. techn. Hochschule.) Woy.

F. **Ulzer** u. F. **Sommer**, *Über den Nachweis und die Bestimmung des Paraffins in Mischungen mit Ceresin.* Von bisherigen Methoden des Nachweises von Paraffin in Ceresin sind zu erwähnen die Prüfung von Graefe (Chem.-Ztg. **27**. 248; C. **1903**. I. 936), bei der die Lsg. des Ceresins in CS_2 durch eine bestimmte A.-Ä.-Mischung gefällt wird, und die refraktometrische Prüfung von Berlinerblau (5. Internat. Kongreſs f. angew. Chemie II. 619). Vff. fanden als Grenzwerte der Refraktion

bei 90° von Paraffinen, die als Zusätze für Ceresin in Betracht kommen können, 1,5—4,0, während Ceresine bei 90° die Refraktion 11,5—13 haben. Eine Kombination beider Methoden und refraktometrische Prüfung des in Lösung bleibenden Paraffins gestatten auch den Nachweis geringerer Mengen Paraffin im Ceresin. Der von reinem Ceresin in A.-Ä. übergehende Teil von deutlichem Paraffincharakter hatte ebenfalls Refraktion 11. Sollen geringe Mengen Ceresin in Paraffin nachgewiesen werden, so l. man 5 g der Probe in 50 ccm CS_2 und fügt 100 ccm Ä. hinzu. Hierauf läfst man bei etwa 25° C. so lange 95%ig. A. aus einer Bürette zufliefsen, bis ein reichlicher Nd. entsteht, läfst kurze Zeit stehen und filtriert bei bedecktem Trichter durch ein rasch filtrierendes Filter. Der Nd. wird einige Male mit A.-Ä. gewaschen, vom Filter entfernt und auf dem Wasserbade getrocknet. Der Rückstand besteht, wenn die Probe reines Paraffin war, aus dessen höhermolekularen Anteilen, hingegen vorwiegend aus Ceresin, wenn solches vorhanden war. Die Unterscheidung gelingt nun leicht, wenn man die Originalprobe u. die ausgefällten Anteile im Refraktometer vergleicht.

Ein weiterer Weg zum Nachweis von Paraffin in Ceresin ist die Best. der kritischen Lösungstemperatur in A. nach CRISMER u. MOTTEN. Galizische Paraffine haben die kritische Lösungstemperatur in A. 155,5°, Ceresin 174—177°. Es bestätigte sich die Angabe von CRISMER, dafs die kritische Lösungstemperatur der Mischungen dem berechneten Werte entspricht. Möglicherweise bietet auch die Kapillaranalyse nach GOPPELSROEDER ein brauchbares Unterscheidungsmittel. (Chem.-Ztg. **30**. 142—43. 17/2.) WOY.

P. Carles, *Zur technischen Weinsäurebestimmung.* Beim Einkaufe eines grofsen Postens Rohweinsteins hatte der Käufer eine Durchschnittsprobe sorgfältig gezogen und aus ihr 6 Muster hergestellt, die zu je zwei unter verschiedener Bezeichnung an 3 Chemiker zur Best. der Weinsäure nach der Methode GOLDEMBERG u. GÉROMON gesandt wurden. Unter sich stimmten die Parallelunterss. völlig überein, zwischen den 3 Analytikern ergaben sich jedoch Unterschiede bis 4% Weinsäure. Angesichts dieses Analysenausfalles geht Vf. die Fehlermöglichkeit der genannten Methode durch. Die Stärke der HCl bei der Lsg. spielt keine Rolle. Dafs die verwendete 50 ccm-Pipette genau die Hälfte der 100 ccm-Pipette beträgt, ist eine selbstverständliche Forderung. Die erste Fehlerquelle liegt wohl bei der Umwandlung des Ca-Tartrats in das neutrale K-Tartrat. Gibt man, wie üblich, die Pottaschelsg. zur salzsauren Lsg. zu, so kann eine Ausfällung von Ca-Tartrat eintreten, und dieses umsomehr, je kalkreicher die Probe ist. Dafür, dafs sich nach 10 Minuten langem Kochen das Ca-Salz in das neutrale K-Salz umgewandelt hat, hat man keine Gewifsheit. Säuert man mit Essigsäure an, und bleibt ein ungel. Nd., so ist dieses ein Zeichen, dafs noch Ca-Tartrat vorhanden war. Vf. hat deshalb empfohlen, umgekehrt die Tartratlsg. zur Pottaschelsg. langsam und in der Kälte zuzugeben und dann 25 Minuten zu kochen. Die nächsten Operationen bis zur Umwandlung in das K-Ditartrat haben keine Fehlermöglichkeiten. Beim Auswaschen des Weinsteins mit A. zieht Vf. die mehrfache Digestion im Fällungsgefäfs selbst vor, statt den Nd. auf einmal aufs Filter zu bringen und auf diesem auszuwaschen. Das erstere Verf. bietet bessere Gewähr für die Entfernung der Essigsäure. Ebenso zieht es Vf. vor, den Nd. in die alte Schale hinzulösen. Als Urmafs für die Titerstellung der zu verwendenden Lauge, die CO_2-frei sein mufs, ist Weinstein anzuwenden. Doch ist die Bereitung eines 100%igen Weinsteins keine ganz so einfache Sache. Vf. löst 100 g Weinsäure, filtriert die Lsg. u. teilt sie in zwei völlig gleiche Teile, deren einen er in Siedehitze genau mit K_2CO_3 neutralisiert und dann mit dem anderen Teile vereinigt. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Nd. wird mit w. W. gewaschen und dann in sd. W. gel. Das abermals erhaltene Kristallmehl wird

wieder gewaschen und schliefslich bis zur Gewichtsgleichheit auf dem Wasserbade getrocknet. Auf richtige Einteilung der verwendeten Büretten ist besonders zu achten. Titerstellung u. Titration führe man unter möglichst gleichen Bedingungen aus. Vf. zieht Phenolphtalein dem Lakmuspapier vor. (Ann. Chim anal. appl. 11. 58—62. 15/2.) Woy.

Vladimir Staněk, *Über die quantitative Trennung von Cholin und Betain.* Vf. hatte vorher gezeigt, dafs sowohl *Cholin* (Ztschr. f. physiol. Ch. **46**. 280; C. **1905**. II. 1667) als *Betain* (Listy cukrovarnické **1905**. 281) aus ihren sauren Lagg. durch Kaliumtrijodid quantitativ als kristallinische Perjodide gefällt und so von einer Reihe anderer Stoffe getrennt werden können. Um die beiden in Pflanzen oft nebeneinander vorkommenden Basen voneinander zu trennen, benutzte Vf. die Eigenschaft des Cholins, auch aus alkal. Lagg. mittels Kaliumtrijodid quantitativ fällbar zu sein. Die Trennung erfolgt auf folgende Weise: Zu 25 ccm der (höchstens 5 %ig.) Lag. des Gemisches beider Chlorhydrate wurden 5 % Kalium- oder Natriumbicarbonat zugefügt und mit Kaliumtrijodid gefällt, das abgeschiedene Cholinperjodid abfiltriert, gewaschen u. der N bestimmt. Das Filtrat wird auf etwa 25 ccm kons., dann ca. 10 % H_2SO_4 zugesetzt, die Fl. mit NaCl gesättigt und so lange Kaliumtrijodid zugesetzt, als noch ein Nd. entstand. Nach 3 Stunden wurde in einem Goochtiegel filtriert, fünfmal mit 5 ccm gesättigter NaCl-Lag. gewaschen u. der N. bestimmt. Nach dieser Methode können Cholin und Betain ziemlich genau nebeneinander bestimmt werden. — Weiterhin untersuchte Vf., wie sich andere Stickstoffbasen (Chlorhydrate von Mono-, Di-, Trimethylamin, Leucin, Cholin, Betain, Kreatinin, Adenin, Pepton, Pyridin, Pikolin [α], Lutidin, ferner Tetramethyliumjodid, Trimethylbrommethyliumbromid), die mit Jodjodkalium in saurem Medium einen Nd. liefern, in alkal. Lagg. verhalten. Die erhaltenen Rkk., die noch weiter verfolgt werden, sind in Tabellen zusammengestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 83—87. 10/2. [8/1.] Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) Rona.

F. A. Steensma, *Über Farbenreaktionen der Eiweifskörper, des Indols und des Skatols mit aromatischen Aldehyden und Nitriten.* 1. Rkk. mit *p-Dimethylaminobenzaldehyd* a) auf *Eiweifs.* Man kocht das Eiweifs, bezw. die Eiweifslag. mit 25 %ig. HCl u. einer genügenden Menge des Reagens (2 % Lag. von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 96 % A.); die Fl. wird rot (Rohde, Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 161; C. **1905**. I. 1657) nach Hinzufügen einiger Tropfen $NaNO_2$-Lag. intensiv blau. Der blaue Farbstoff geht nicht in Chlf. über. Dieselbe Gruppe (nach Rohde das Tryptophan), die mit dem Aldehyd reagiert, reagiert wahrscheinlich auch mit dem Nitrit. b) Auf *Indol.* Zu zwei Teilen der zu prüfenden Fl. setzt man einen Teil der Aldehydlag. zu, dann bis zum Auftreten der roten Farbe tropfenweise 25 % HCl (Ehrlich, Medizinische Woche **1901**). Bei vorsichtigem Zusatz einiger Tropfen einer $NaNO_2$-Lag. (0,5 %) geht die Farbe in ein schönes dunkles Rot über, das ziemlich bald verschwindet. c) Auf *Skatol.* Nachweis analog wie beim Indol. Ohne Nitrit ist die Farbe blauviolett (Ad. Schmidt, Münch. med. Wchschr. **1903**. 721) mit $NaNO_2$ tiefblau; der blaue Farbstoff, der übrigens nicht immer auftritt, ist in Chlf. l. — 2. Rkk. mit *Vanillin* (5 % Lag. in 96 % A.). Ausführung der Rk. wie vorher. Beim Eiweifs ist die Farbe ohne Hinzufügen von Nitrit rot (Rohde), nach Hinzufügen desselben blau. Beim Indol wird die orangerote Farbe nicht geändert. Beim Skatol ist die Farbe ohne Nitrit rotviolett, nach Nitritzusatz blauviolett. Die Rk. wird durch Ggw. von Indol beeinträchtigt. 3. Rkk. mit *p-Nitrobenzaldehyd*; wird in Substanz angewendet. Eiweifs mit diesem Reagens und HCl gekocht, gibt eine grüne Farbe (Rohde), die nach Hinzufügen von $NaNO_2$-Lag. in

ein dunkles Blau übergeht. Mit Indol und Skatol keine Rkk. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 25—27. 10/2. [4/1.] Amsterdam. Patholog. Lab. der Univ.) RONA.

Fernau, *Bestimmung des Zuckergehaltes in Eisenzuckerlösungen, z. B. Tinct. ferr. sacchar. comp. etc.* Man versetzt 50 ccm der zu untersuchenden Fl. mit einigen ccm Schwefelammonium, erwärmt behufs Ausfällung des Schwefeleisens und etwa vorhandenen Mn, bringt das Filtrat nebst Waschwasser auf 150 oder 200 ccm und polarisiert. Aus der Polarisation läfst sich der Rohrzuckergehalt ermitteln. Vermutet man auch Invertzucker (meist nur in Spuren vorhanden und Best. unnötig), so polarisiert man das Filtrat vor und nach der Inversion mit HCl und berechnet nach bekannter Formel den Rohr- und Invertzuckergehalt. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 30. 13/1.) BLOCH.

W. D. Horne, *Einfluſs des Bleiniederschlags auf die Polarisation der Zucker.* Den Ausstellungen, welche H. u. L. PELLET (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 285; C. **1905**. II. 1555) an der vom Vf. vorgeschlagenen trockenen Klärung (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. 52; C. **1904**. I. 697) gemacht haben, hält Vf. folgendes entgegen: 1. In dem Nd. verbleibt nach Entfernung des in W. l. Anteils nur sehr wenig Zucker (1,81% des Pb-Nd.), der sich bei dem geringen Gewicht des Nd. jeder polarimetrischen Best. entzieht. — 2. Der von H. u. L. PELLET ausgeführte Vers., nach welchem ein Pb-Nd., dessen Gewicht und D. ermittelt, und der durch H_2S zers. und nach Konzentration der Lsg. von neuem in einer Zuckerlsg. erzeugt wurde, nicht eine seinem Volumen entsprechende Zunahme der Polarisation erzeugt hat, ist nicht beweiskräftig, da sich Zus. und Eigenschaften des organischen Teils des Nd. bei der angegebenen Behandlung stark ändern. — 3. Daſs das Verf. bereits vorgeschlagen wurde, ist dem Vf. erst durch die Arbeit von H. u. L. PELLET bekannt geworden. — 4. Die Schwierigkeiten, die sich der Einführung der trockenen Klärung entgegenstellten, haben sich überwinden lassen, seitdem BAKER u. ADAMSON, Easton Pa., die Herst. eines Subacetats von der konstanten Zus. $3Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2PbO$ gelungen ist. — 5. Dies Prod. kann als trocken angesehen werden, da es höchstens 2% W. enthält. — 6. Ein Überschuſs des Reagens läſst sich bei einiger Aufmerksamkeit leicht vermeiden. — 7. In der vom Pb-Nd. getrennten Fl. ist kein Pb vorhanden. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 635 bis 637. Dezember 1905.) MACH.

H. u. L. Pellet, *Einfluſs des Bleiniederschlags auf die Fällung der Zucker.* Auf die Bemerkungen von HORNE (s. vorsteh. Ref.) erwidern Vff.: 1. Die vom Pb-Nd. zurückgehaltene Zuckermenge wechselt mit der Menge des Nd. u. dem Gehalt der Lsg. an Zucker. — 2. Sie entspricht nicht der im gewaschenen Nd. nachweisbaren; ein analoges Verhalten zeigt die Tierkohle. — 3. Die Behandlung des Pb-Nd. mit H_2S und das Eindampfen der Lsg. ändert die Beschaffenheit der hauptsächlichen organischen Substanz nicht. Wird diese Substanz in einer Zuckerlsg. von neuem gefällt, so vermehrt sie die Polarisation nicht, da bemerkenswerte Zuckermengen absorbiert werden. Auch nach neuen Verss. von GILLOT und GROSJEAN schlieſst der in einer Zuckerlsg. erzeugte Pb-Nd. mehr Zucker ein, als man bisher angenommen hat. — 4. Es ist anzuerkennen, daſs das Prod. von BAKER u. ADAMSON von gleichmäſsiger Zus. ist, und daſs es möglicherweise mit Vorteil verwendet werden kann. — 5. Weitere Verss. mit Rohzuckern aus Zuckerrohr sollen die vorliegende Frage zur Entscheidung bringen. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 638—39. Dezember 1905.) MACH.

Porcher, *Berechnung des Verhältnisses der Laktose, welche in einer Lösung*

dieses Zuckers unter der Einwirkung von Laktase zersetzt wird. Messung der Aktivität einer Laktase. Die Laktase zers. Laktose in Glucose und Galaktose. Um die beiden letzteren neben unzers. Galaktose zu bestimmen, kann man sich 4 Verff. bedienen, über die BRACHIN in seiner Thèse: „Unterss. über die Laktase“ (Paris 1904) Näheres berichtet hatte. Das erste Verf. beruht auf der Zunahme des Drehungsvermögens einer Lsg., in der die Laktose nur unvollkommen hydrolysiert ist; das zweite auf der verschiedenen Löslichkeit der Phenylosazone der Laktose in sd. W. einerseits, andererseits der Glucose und Galaktose. Das dritte Verf. verwendet die Tatsache, daſs durch die Oxydation der 3 Zuckerarten durch Jod entsprechende einbasische SS. gebildet werden, und daſs man um so mehr Jod dazu braucht, je gröſser die Menge der hydrolysierten Laktose in der Lsg. ist. Schlieſslich kann man auch die Vermehrung des Reduktionsvermögens einer der Zers. unterworfenen Laktose benutzen. Vf. kritisiert besonders eingehend das letztere Verf. Um die Angaben von BRACHIN zu prüfen, wurde Laktose mit SS. hydrolysiert und das Reduktionsvermögen der Lsg. in den verschiedenen Stadien der Hydrolyse FEHLINGscher Lsg. gegenüber untersucht. Damit wurde nun die fortschreitende Zers. der Laktose unter der Einw. von Laktase verglichen. Während das Reduktionsvermögen der durch das Ferment hydrolysierten Laktose R = 131,7 gefunden wurde, lag dasjenige der durch SS. invertierten Laktose bei ca. 129. Man muſs daraus schlieſsen, daſs bei der Hydrolyse durch die SS. etwas Zucker zerstört wird, und daſs die Laktase die Laktose völlig zu hydrolysieren vermag. Weitere Berechnungen gestatteten dem Vf., eine Kurve zu entwerfen, aus der man die von Stunde zu Stunde fortlaufende Zers. der Laktose durch das Ferment ersehen kann. Gleiche Beobachtungen kann man an anderen Zuckerarten anstellen, z. B. an Maltose unter der Einw. der Maltase. Wegen der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1285—95. 23/12. 1905. Lyon. Chem. Lab. der Tierarzneischule.) PROSKAUER.

R. Harcourt, *Vergleichende Wertbestimmung verschiedener Weizensorten von Ernten aus den Jahren 1903 und 1904.* Die Unters., die sich auf chemische, Mahl- und Backproben erstreckt, hat ergeben, daſs bei den niedriger bewerteten Sorten die Ausbeute an Mehl und die Farbe des Brotes hinter denen der besseren Sorten zurückstehen, daſs aber der Gehalt, wie er sich aus der chemischen Analyse ergibt, und die Ausbeute an Brot einen geringen oder keinen Unterschied aufweisen. Die beträchtlichen Preisunterschiede der verschiedenen Sorten scheinen dem Vf. demnach nicht gerechtfertigt zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 66—73. Jan. Guelph. Canada. Ontario Agr. College.) ALEXANDER.

Küttner und **Ulrich**, *Eine neue Schnellmethode zur Milchfettbestimmung (Salmethode nach Dr. Wendler).* Vff. haben 360 Milchproben nach GERBER, der SICHLERschen Sinacidmethode und nach der neuen WENDLERschen Salmethode je doppelt auf ihren Fettgehalt untersucht und teilen das gesamte Zahlenmaterial ausführlich mit. Die Bestst. wurden sämtlich in Planbutyrometern (System GERBER) ausgeführt, welche richtig geeicht waren. Bei der Salmethode füllt man die Butyrometer in folgender Reihenfolge: 11 ccm Lsg. (bestehend aus weinsaurem Salz, Kochsalz und Natriumhydrat in bestimmtem Verhältnis), welche gefärbt oder wasserhell verwendet werden kann, 10 ccm Milch u. 0,6 ccm Isobutylalkohol, verschlieſst dieselben mit trockenen Gummistopfen. Der Inhalt der Butyrometer wird nun unter dreimaligem Stürzen der letzteren kräftig durchgeschüttelt u. durchgemischt, wobei darauf zu achten ist, daſs bei jedesmaligem Stürzen die Fl. stets vollkommen herunterflieſst. Man bringt hierauf die Butyrometer in ein Wasserbad von 45° und beläſst sie darin 2—3 Minuten. Nach dieser Zeit werden die Butyrometer noch-

mals kurz durchgeschüttelt, 2—3 Minuten gestürzt und 3 Minuten lang bei einer wie bei der Acidmethode beschriebenen Tourenzahl centrifugiert. Nachdem man die Butyrometer wieder in das Wasserbad zurückgebracht und darin 1—2 Minuten stehen gelassen hat, wird bei einer Temperatur von 45° abgelesen.

Bei diesen vergleichenden Verss. hat sich die SICHLERsche Sinacidmethode recht wenig bewährt, so daſs Vff. sie nur ungünstig beurteilen können. Dagegen erfüllt die Salmethode alle Anforderungen, welche für eine Schnellfettbest. in Milch von seiten des Fachmanns sowohl, als auch von seiten des Laien zu stellen sind; sie übertrifft die GERBERsche Acidmethode in der Verwendung einer wesentlich niedrigeren Temperatur und in der Genauigkeit und Schärfe der Ablesung; sie ist dem GERBERschen Verf. vollständig in Bezug auf Schnelligkeit der Ausführung u. Genauigkeit gleich. (Z. f. öffentl. Ch. **12**. 41—58. 15/2. [22/1.] Leipzig.) WOY.

E. Winterstein u. **W. Bissegger**, *Zur Kenntnis der Bestandteile des Emmentaler Käses. III. Mitteilung. Versuche zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Käsebestandteile.* In früheren Mitteilungen wurde gezeigt (Ztschr. f. physiol. Ch. **36**. 28; **41**. 485; C. **1902**. II. 950; **1904**. II. 466), daſs bei der Käsereifung aus dem Parakaseïn unter Mitwrkg. von Bakterien und vielleicht auch der im Lab und in der Milch vorhandenen Fermente (Galaktase), mit Ausnahme des Arginins, dieselben Spaltungsprodd. entstehen, wie sie aus dem Kaseïn durch Säuren und Fermente erhalten worden sind. Daneben treten auch Tetra- und Pentamethylendiamin, zuweilen vielleicht auch Phenyläthylamin als Prodd. sekundärer Prozesse auf. Arginin wird wohl weiter in seine Spaltungsstücke zerlegt. Bezüglich der bisher aus Emmentaler Käse isolierten Prodd. (vergl. II. Mitteilung) ist nachzutragen, daſs Phenylalanin in beträchtlicher Menge im reifen Käse vorhanden ist, während Tyrosin zuweilen in ganz geringen Mengen, zuweilen gar nicht unter den Spaltungsprodd. des Käses aufgefunden werden konnte. — Was das Mengenverhältnis der vorhandenen Aminosäuren anlangt, erhielten Vff. aus 4 kg entfetteter Käsemasse 13 g Prolin und 12 g Phenylalanin. Nach E. FISCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. **33**. 151; **39**. 88; C. **1901**. II. 691; **1903**. II. 580) ist der Gehalt des Kaseïns an Prolin 3,2 %, an Phenylalanin 3,5 %; Vff. bekamen also ungefähr so viel von diesen Prodd., als dem zers. Kaseïn entspricht. Auf Grund der Befunde darf man wohl behaupten, daſs die Spaltung des Parakaseïns bei der Käsereifung durch Bakterien eine weitgehendere ist, als die Hydrolyse des Kaseïns durch die kombinierte Pepsin-Pankreatin-Verdauung (E. FISCHER u. E. ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 81; C. **1903**. II. 580).

Der zur Best. der N-haltigen Bestandteile verwendete Käse wurde mit Hilfe von 2 l FREUDENREICHschen Reinkulturen und unter Anwendung von BLUMENTHALschem Labpulver fabriziert. Nach sechsmonatlicher Reifung wurden 52 kg von dem Käselaib in Unters. genommen, u. zwar ca. $^2/_3$ sofort, während der Rest noch weitere 5 Monate der Nachreife überlassen wurde. Der Wassergehalt (nach Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum, dann bei 95°) betrug 31,11 %; der Fettgehalt war 47,61 %. Die bei der Extraktion mit Ä. verbliebene weiſse Masse, an der Luft, dann bei 30° getrocknet, wurde für die Best. der einzelnen N-Verbb., bezw. die Verteilung des N auf die verschiedenen N-Verbb.: das NH_3, die organischen Basen, die Aminosäuren, Purinkörper, die Peptone, bezw. Polypeptide und die anderen Eiweiſskörper, verwendet. Ferner wurde die im wss. Auszuge enthaltene N-Menge u. die Quantität der im wss. Extrakt enthaltenen organischen Substanzen ermittelt. Die Analysenergebnisse bei dem 8, bezw. 11 Monate alten Käse, auf fett-, aschen- und wasserfreie Substanz berechnet, waren die folgenden: Gesamt-N 14,48, bezw. 14,73 %; Gesamteiweiſsstickstoff 11,57, bezw. 11,57 %; N im koagulierbaren Eiweiſs 0,45, bezw. 0,28 %; Pepton-N 1,04, bezw. 0,82 %; Basen-N 1,13, bezw. 1,07 %; Lysin-N

0,56, bezw. 0,47 %; NH_2-N 0,06, bezw. 0,48 %; Aminosäuren-N 1,5, bezw. 1,74 %; N in den Alloxurbasen 0,03 %; N im wss. Extrakt 4,32, bezw. 4,28 %; N im Phosphorwolframsäurend. des wss. Extrakts 2,25 %; wasserlösliche organische Substanz 22,76, bezw. 26,02 %. Im wss. Extrakt in den Gerbsäurend. eingehender N 0,46, bezw. 0,5 %; in dem Filtrat durch Bleiessig gefällter Nd. enthielt 0,66, bezw. 0,58 % N. — Von den Einzelheiten der Unterss. seien nur folgende Punkte hervorgehoben: Für die Zahlen des Eiweifs-N wurden die bei Fällung der Eiweifsstoffe mit Kupferhydroxyd gewonnenen benutzt. Die Best. des NH_2-Gehalts wurde durch Dest. im Vakuum bei 40° direkt mit der Substanz unter Zufügung von Magnesia durchgeführt. Bei dem „Pepton- (und Polypeptid-) -N" wird diejenige N-Menge genommen, die bei den wasserlöslichen Eiweifsstoffen in den Bleiessignd. eingehen, nachdem man aus dem wss. Käseextrakt die koagulierbaren Eiweifsstoffe durch Kochen entfernt hat. Von dem „Kaseoglutin" (WEIDMANN, Landw. Jahrbb. **1882**. 594) fanden Vff. 5,2, 9,6, 7,1, 9,1 %. — Die quantitative Best. u. Abscheidung der nicht kristallinischen Spaltungsprodukte gibt bei Anwendung der verschiedenen Fällungs- und Trennungsmittel keine sehr gut übereinstimmenden Resultate. Auch die einfache Ermittlung der wasserlöslichen Substanz liefert, je nach den Versuchsbedingungen, innerhalb mehrerer Prozente schwankende Zahlen. Diese Differenzen sind auf die leichte Veränderlichkeit und das sonderbare Verhalten der vom Kasein abgeleiteten Eiweifskörper zurückzuführen (cf. Original). Die Beobachtungen lassen vermuten, dafs das Kasein kein einheitlicher Körper ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 28—57. 10/2. [11/1.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. des Polytechn.) RONA.

Lucien Robin, *Zum Nachweis von Kokosfett in Butter*. MUNTZ und COUDON (Les Corps gras industriels **30**. 307; C. **1904**. II. 1345) empfehlen beim Nachweis von Kokosfett in Butter, das Destillat erst nach 24-stündigem Stehen zu filtrieren, damit ein klares Filtrat erhalten werde. Einfacher ist es, das Destillat mit einer erbsengrofsen Menge Kaolin oder noch besser Talk 15—20 Sekunden lang tüchtig zu schütteln, um alle unl. flüchtigen Fettsäuren zur völligen Abscheidung zu bringen. Man kann dann sofort filtrieren. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 62—63. 15/2.) WOY.

R. Marcille, *Beobachtungen bei der Bishopschen Reaktion*. Zum Nachweis von *Sesamöl* in Olivenöl hat KREIS aufser der BELLIERschen Probe auch die BISHOPsche Farbenrk. empfohlen. Vf. hat nun beobachtet, dafs im Laboratorium selbst hergestellte, also sicher unverfälschte Olivenöle die charakteristische Farbe der BISHOPschen Rk. gaben. Diese Öle waren schon etwa ein Jahr alt, sie gaben auch deutlich die Phloroglucinrk. von WIEDMANN (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **3**. 136; C. **1904**. II. 738), die bei ranzigen Ölen eintritt. Es bestätigte sich die Vermutung, dafs die BISHOPsche Rk. allgemein durch die sich beim Ranzigwerden der Öle bildenden Körper hervorgerufen wird. Doch scheinen die WIEDMANNsche und die BISHOPsche Rk. nicht durch den gleichen Körper einzutreten. Erstere zeigt sich eher und stärker als letztere. Sie tritt noch bei Ölen, die auf 200° erhitzt werden, ein, wo die BISHOPsche Rk. schon ausbleibt. Nach 14tägiger Belichtung traten beide Rkk. ein bei Kokos-, Kopra-, Palmöl, Schweineschmalz und Butter. Dafs manche Öle, wie Olivenöl, die Rkk. nur ausnahmsweise geben, liegt an der geringen Neigung dieser Öle zum Ranzigwerden. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 51—53. 15/2. Turin. Agrikulturchem. Lab.) WOY.

Jean Vamvakas, *Nachweis eines durch Schwefelkohlenstoff extrahierten Olivenöles in Seifen*. Man löst 2 g Seife in 100 ccm 95%ig. A. und filtriert. Diese Lg. ist weifs oder leicht grau gefärbt, wenn das Olivenöl durch mechanische Mittel

erhalten worden ist. Sie ist hellgelb oder gelb mit Fluoreszenz ins Grünliche, wenn ein durch CS_2 ausgezogenes Olivenöl verwendet wurde. Ist zur Färbung der Seife ein grüner oder gelber Farbstoff zugefügt, so macht sich die Fluoreszenz immer noch deutlich bemerkbar. In diesem Falle gibt man zur alkoh. Seifenlsg. 500 ccm 10%ig. H_2SO_4 und betrachtet nach mehrstündigem Stehen die Farbe der aufschwimmenden Fettsäuren. Sie sind bei gepreßten Ölen hell, bei extrahierten schmutziggelb gefärbt. Dieses Verf. hat sich bei Seifen der Insel Kreta bisher stets bewährt. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 53—54. 15/2. Canea.) Woy.

L. Roos und **W. Mestrezat**, *Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.* Das Prinzip des Verf. ist Übertreibung der flüchtigen SS. unter vermindertem Druck. In einen Rundkolben von etwa 125 ccm ist zur Einführung von W. ein Scheidetrichter eingesetzt. Der Kolben wird mit einem Liebigschen Kühler, die Vorlage mit einer Luftpumpe verbunden. Man destilliert 20 ccm Wein nach hergestelltem Vakuum aus dem sd. Wasserbade ab, wobei man den Wein fast ganz eintrocknen lassen kann, ohne daß sich an dem Rückstande die geringsten Zerss. zeigen. Man läßt jetzt 20 ccm W. ein, destilliert wieder ab und wiederholt dieses Verf. nochmals. Alsdann ist man sicher, daß auch die letzten Teile flüchtiger SS. übergegangen sind, die man in der Vorlage, Phenolphtalein als Indikator, titriert. Durch vielfache Verss. haben Vff. festgestellt, daß bei Titration des Destillats und des Rückstandes zusammen genau die gleiche Zahl erhalten wird, wie bei Titration der Gesamtsäure im Wein. Man kann deshalb mit gleicher Genauigkeit die flüchtigen SS. als Differenz der Gesamtsäure und der nichtflüchtigen, bei dieser Arbeitsweise im Destillationskolben verbleibenden S. erhalten. Vff. verbinden deshalb bei Massenunterss. 4 Destillationskolben, die in demselben Wasserbade eingesetzt sind, gleichzeitig mit nur einer evakuierten Vorlage ohne Kühler und führen somit die Best. der flüchtigen S. als Differenzbest. in 4 Proben gleichzeitig aus. Enthält der Wein Milchsäure, so vermeide man ein Eindunsten des Weines bis zur Trockne, sondern destilliere nur so weit ab, daß stets etwa 5 ccm Fl. im Kolben verbleiben. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 41—51. 15/2.) Woy.

J. Amann, *Eine neue Methode zur mikroskopischen Auffindung von Cylindern und Cylindroiden im Harn.* Man scheidet den Harnsatz durch Zentrifugieren oder Sedimentieren ab, bringt ihn in kleinen Tröpfchen auf einen Objektträger und färbt den Tropfen durch aufgeschlämmte chinesische Tusche oder Berliner Blau. Die Harncylinder erscheinen farblos in gefärbter Fl. u. sind sehr leicht wahrnehmbar. Die Hauptsache ist hierbei, daß die färbende Substanz, wie die genannten zwei Stoffe es sind, nicht eine Lsg. darstellt, sondern einen festen Körper in feinster Verteilung, durch welche eine Färbung der Cylinder selbst nicht eintritt. Man vermeide eine seitliche Bewegung des Deckgläschens, damit nicht durch Rollung von Mucinsubstanzen cylinderartige Bildungen entstehen, die bei nicht genügender Aufmerksamkeit zu einer Verwechslung Anlaß geben könnten. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **44**. 73—74. 10/2. [Jan.] Lausanne.) Woy.

Julius Kósa, *Die quantitative Bestimmung der Harnsäure im Vogelharn.* Dem Harn wird die gleiche Menge H_2SO_4-haltigen Alkohols (90%) hinzugefügt und längere Zeit (1—3 Tage) stehen gelassen, wobei die Harnsäure vollständig ausfällt. Der Nd. wird mit 90% w. A. einige Male ausgewaschen, der Rest des A. auf dem Wasserbade vollständig verdampft u. die Harnsäure in konz. H_2SO_4 aufgelöst. Die dunkelbraune Lsg. wird mit 200—400 ccm A. versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wird die Harnsäure sorgfältig mit 90%ig. A. ge-

waschen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **47**. 1—4. 10/2. 1906. [26/12. 1905.] Budapest. Pharmakol. Inst. der Kgl. ung. tierärztl. Hochschule.) RONA.

Eduard Pflüger, *Ob der Zucker im Harn durch Gärung mit Sicherheit nachgewiesen werden kann?* (Eine Antwort an E. SALKOWSKI.) (Vgl. Berl. klin. Wchschr. **42**. Nr. 44a. Abt. 48; C. **1905**. II. 1744.) Vf. nimmt für sich und seine Mitarbeiter SCHÖNDORFF und WENZEL (PFLÜGERs Arch. **105**. 146; C. **1905**. I. 110) das Verdienst in Anspruch, bewirkt zu haben, daſs in Zukunft die Täuschung bei der Gärprobe zum Zuckernachweis im Harn vermieden wird, wenn letzterer bereits in ammoniakal. Gärung übergegangen war, u. sucht ferner nachzuweisen, daſs die von SALKOWSKI gegen seine (l. c.) veröffentlichten Verss. gemachten Einwände haltlos seien. Als Beweise hierfür dienen ihm die in den Lehrbüchern aufgeführten Vorschriften, die die nach Vfs. Verss. nötig gewordenen Vorsichtsmaſsregeln nicht erwähnen. Ein Irrtum durch die ammoniakal. Harngärung ist auch dann noch möglich, wenn der Harn nach Abschluſs der Gärung nicht alkal., sondern neutral oder sauer reagiert. Vf. habe gezeigt, daſs Hefe sogar aus einer neutralen Lsg. chemisch reinen Harnstoffs CO_2 entwickle, und daſs im Harn immer ein Körper vorhanden sei, der durch Entw. von CO_2 unter Umständen die Ggw. von Zucker vortäuschen könne. (PFLÜGERs Arch. **111**. 241—50. 1/2. Bonn. Physiolog. Lab.) PROSKAUER.

C. Reichard, *Über eine neue Reaktion des Cocains.* Verteilt man einen Tropfen der dunkelgrünen Lsg. von α-Nitroso-β-naphtol und Nickelsulfat in Salzsäure auf einer glasierten Porzellanplatte auf einer Kreisfläche von 1 cm Durchmesser, bringt einige Kriställchen von Cocaïnchlorhydrat in die Mitte des Fleckens und beginnt nach einigen Minuten gelinde zu erwärmen, so erhält man einen trockenen gelbgrünen Rand und eine feuchte Mitte, die bei stärkerem Erhitzen prächtig hellblau wird, während das verharzte Cocaïn als glänzender Flüssigkeitstropfen erscheint. Beim Erkalten verschwindet die blaue Farbe, um beim Erwärmen wieder zu erscheinen. Eine konz. salzsaure Nickelsulfatlsg. gibt die gleiche Rk., aber weniger deutlich. Am besten wählt man beim Anstellen der Rk. künstliche Beleuchtung. NH_3 u. Alkalilaugen zerstören die blaue Färbung bereits in der Kälte. — Morphin gibt die erwähnte Farbenrk. nicht. (Pharm. Zeitung **51**. 168. 21/2.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Watson Smith, *Mahlmühlenexplosionen und gefährlicher Staub.* Vf. berichtet über eine groſse Anzahl Explosionen, deren Ursache die Ggw. organischer oder kohleartiger Substanzen in fein verteiltem Zustand in der Luft war. Nicht nur Kohlenstaub, sondern auch Mehl- u. Reisstaub, Ruſs, auch Lampenruſs, ebenso Staub von Zucker u. Harz, fein verteilte Baumwolle, Garanzin etc. bedeuten eine Gefahr. Vf. bespricht weiter die Unterss., die über diesen Gegenstand seit FARADAY angestellt worden sind, und beschreibt schlieſslich einen mehrfach patentierten App., von H. SIMON in Manchester, durch den die Explosionsgefahr aus den Mahlmühlen gebannt zu sein scheint. Der Staub wird durch einen starken Luftstrom in einen trichterartigen Raum geblasen, dessen Windungen die Luft nach unten zu der engen Mündung führen. Durch Centrifugalkraft wird der Staub an die Wandung des Trichters abgeschleudert u. rollt von dort nach unten und zu der Mündung hinaus, während die Luft in der Mitte des Trichters wieder senkrecht nach oben getrieben wird und dort entweicht. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 54—57. 31/1. 1906. [13/12.* 1905.] Liverpool.) LEIMBACH.

E. Hartmann u. F. Benker, *Über die Stellung des Ventilators und über einige neuere Fortschritte beim Bleikammerprozeſs.* (Vgl. HÜPPNER, S. 710, und NIEDENFÜHR, S. 878.) Bei Einschaltung eines Ventilators vor, zwischen oder hinter den Glovern wird durch den gröſseren Druck die Lebensdauer der Bleikammerwände herabgesetzt; ferner wird dem Glover viel Flugasche zugeführt, was den Salpeterverbrauch steigert und die Lebensdauer des Glovers verringert. Am Ende des Systems (zwischen den GAY-LUSSACschen Türmen) ist der Ventilator haltbarer, leichter aufzustellen, zu reparieren und auszuschalten und reguliert die durch die GAY-LUSSACschen Türme und atmosphärische Einflüsse erzeugten Widerstände.

Die wesentlichsten Erfordernisse für die Erzielung der Höchstleistung eines Systems sind: Rationelle Konstruktion der Kammern, Türme und Verbb.; Wasserzerstäubung in den Kammern und Ersatz des Wasserdampfes durch k. zerstäubtes W.; Aufstellung eines Ventilators; exakte Zufuhr von HNO_3, bezw. Salpeterlsg. durch Zerstäubung; künstliche Kühlung der Endgase vor dem GAY-LUSSACschen Turme; intensive Kühlung der Kammerwände; Aufstellung von zwei ersten Kammern. (Z. f. angew. Ch. **19**. 132—37. 26/1. 1906. [16/12. 1905.].) BLOCH.

H. Cayen, *Fabrikation eines reinen Kalkes und eine neue Art der Behandlung des Schlammes der Zuckerfabrik.* Vf. beschreibt einen einfachen, rotierenden Ofen, der mittels in einem Gaserzeuger hergestelltem Gas geheizt wird. Der Ofen wird zunächst mit gemahlenem, möglichst reinem Kalkstein beschickt, bis die ersten Schlammmengen aus der Fabrik kommen, die direkt von den Filterpressen in den Ofen gepumpt werden. Da eine direkte Berührung mit der Feuerung ausgeschlossen ist, erhält man einen sehr reinen, flugstaubfreien Kalk. Der Ofen wird periodisch mit neuem Kalkstein beschickt, um den Schlamm zu regenerieren und die CaO-Verluste in der Fabrik zu ersetzen. Aufserdem gewinnt man sehr viel mehr CO_2, und zwar 1. aus der Zers. des $CaCO_3$, 2. aus der Verbrennung des Heizgases, und 3. aus der Verbrennung der im Schlamm enthaltenen organischen Substanz. Der in der Praxis bereits mit Erfolg angewandte Ofen arbeitet sehr ökonomisch. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 647—49. Dez. 1905. Perwes.) MACH.

H. Frischer, *Verhalten von chemisch gereinigtem Kesselspeisewasser im Dampfkessel und über Korrosionen von Dampfkesseln.* Vf. hat bei einer gröfseren Dampfkesselanlage das Verhalten eines mit Soda und Ätznatron gereinigten Kesselspeisewassers einen längeren Zeitraum über durch Unters. des gereinigten W., der Ausblasewässer und des abgeschiedenen Kesselsteins beobachtet. Er faſst das Ergebnis dahin zusammen, daſs in einem Dampfkessel bei 10 Atm. Dampfdruck die Magnesia, sei es als basisches oder n. Magnesiumcarbonat oder Silikat, zunächst zur Abscheidung gelangt. Der Kalk wird in dem Maſse, als genügender Überschuſs von Natriumcarbonat zugegen ist, gleichzeitig mit der Magnesia gefällt. $CaSO_4$ scheidet selbst bei 10 Atm., entsprechend 180°, sich erst mit steigender Konzentration ab. Bei Ggw. von Magnesia wird das Natriumcarbonat schon in der Verdünnung von 0,03—0,04 g Na_2CO_3 im Liter in Natriumhydroxyd u. CO_2 zerlegt. Letztere wirkt in statu nascendi korrodierend auf die Kesselwandungen ein. Die freie u. halbgebundene CO_2 ruft keine Korrosionen hervor. (Chem.-Ztg. **30**. 125—27. 14/2. Kasnau b. Pilsen.) WOY.

B. Wigersma, *Mittel zur Verhinderung von Kesselsteinbildung* sind 1. Kalk u. $BaCl_2$, der Kalk zur Fällung der doppeltkohlensauren Salze von Ca und Fe u. den Mg-Salzen (als MgO), das $BaCl_2$ zum Fällen der Schwefelsäure zugesetzt. 2. Kalk und $BaCO_3$, wobei sich das letztere mit den Sulfaten und den Ca-Salzen unter B. von $BaSO_4$ und $CaCO_3$ umsetzt. 3. Ba-Aluminat, $BaAl_2O_4$, 10:100 W., das sich mit den Hydrocarbonaten zu $BaCO_3$, $Al(OH)_3$ u. unl. Carbonaten, mit den Sulfaten

zu $BaSO_4$, u. mit Ca-Salzen zu unl. Ca-Aluminat umsetzt. Dabei reifst der Al(OH)-Nd. alle gebildeten feinen Ndd. mit sich. 4. Kalk und Soda mit derselben Wrkg. wie in 2., doch bleibt hier Na_2SO_4 in Lsg. 5. Soda allein, die sich mit den Sulfaten wie bekannt umsetzt, mit den Dicarbonaten $NaHCO_3$ und unl. Carbonate bildet. Das $NaHCO_3$ kommt in den Kessel, verwandelt sich bei der grofsen Hitze in Na_2CO_3 und läfst sich dann wieder zum Reinigen des W. verwenden. Das W. aus den Groninger Torfmoorkolonien setzt keinen Kesselstein ab, greift auch die Kesselwandungen nicht durch Säurewrkg. an, hinterläfst aber einen schwarzen, übelriechenden Schlamm verfaulter Stoffe. Das W. ist auch infolge Mangels freien Sauerstoffs ohne jedes tierische Leben und reagiert neutral oder schwach alkalisch. Dicarbonate kommen aufgelöst im W. nicht vor, und Sulfate werden durch den Gärprozefs zu Sulfiden reduziert. Auch flüchtige SS. sind im W. nie gefunden worden. Über die Reinigung von W. dieser Art ist in der Praxis noch nichts bekannt. Mit seiner biologischen Reinigung werden Verss. gemacht. Vf. bespricht noch einige App., die zur Reinigung anderer Kesselwasser im Gebrauch sind. (Chemisch Weekblad **3**. 47—56. 27/1. 1906. [Dez. 1905.] Sappemeer.) LEIMBACH.

W. H. Hess, *Die Beziehung des Volumengewichts des rohen Zementmaterials zu der Ausbeute bei einem rotierenden Ofen.* Verss. des Vfs. ergaben, dafs die Ausbeute an *Zement* bei einem rotierenden Brennofen um so gröfser ist, je höher das Volumengewicht des rohen Zementgemisches ist. Die Menge des Rohzementmaterials gemessen in Kubikfufs, die im Ofen auf die notwendige Zementbildungstemperatur erhitzt wird, ist bei sonst gleichen Bedingungen nahezu eine Konstante. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 91—94. Jan. Neodesha. Kansas. Indian Portland Cement Co.) ALEXANDER.

J. Wunder, *Über Ultramarin.* (Vgl. FEIGENSOHN, Chem.-Ztg. **29**. 783; C. **1905**. II. 656; HOFMANN u. METZENER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2482; C. **1905**. II. 859 und WUNDER, Chem.-Ztg. **14**. 1119; C. **90**. II. 616.) Eine Unsicherheit und Komplikiertheit des Brennprozesses kommt hauptsächlich bei kieselreichen, schwefelreichen Sodamischungen (nicht bei tonerdereichen Sulfatmischungen) vor; bei einer kieselreichen, S-reichen Mischung findet sich, bevor sie in die Glut kommt, die Verb. Na_2S_x, die bei Luftzutritt zu SO_2, Na_2SO_3 und Na_2SO_4 oxydiert wird, und aus Sulfit u. Kieselerde bilden sich dann Natriumsilikat und Schlacke statt Ultramarin. Damit sich dieses, zunächst grünes, bildet, mufs die Mischung vor Luftzutritt geschützt und die Erhitzung so langsam geführt werden, dafs die nach $Na_2CO_3 + 3S + C = Na_2S_3 + CO_2 + CO$ entstehenden Gase Zeit haben, sich zu entfernen, ehe die Rk. der Kieselsäure und des Al_2O_3 auf das Na_2S_3 beginnt. Ist der angewendete Kaolin zu wasserreich, so treibt die CO_2 unter dem Einflufs des Wasserdampfes den S aus dem Na-Sulfid als H_2S aus, es bleibt zu wenig S in der Mischung, u. das Ultramarin übersteigt durch verunreinigenden Kaolin den Normalgehalt von 65,5% $SiO_2 + Al_2O_3$.

Zur Aufklärung der Konstitution des Ultramarins empfiehlt Vf., aus reinen Materialien nacheinander die einander entsprechenden Ultramarinverbb. herzustellen u. zu analysieren, u. zwar nacheinander aus Tonen der Zus. $Al_2Si_2O_7$, $Al_2Si_3O_9$ u. $Al_2Si_4O_{11}$. Er gibt Vorschriften für die Darst. im Laboratorium und zeigt, dafs Ultramaringrün aus S-reicher Mischung durch Brennen in luftdichtem Tiegel sich wohl als einheitliche chemische Verb. herstellen läfst; die aus Grün quantitativ sich bildenden Blau, Violett und Rot sind gleichfalls bestimmte chemische Verbb.; die Sorten des Handels sind nicht zu Unterss. über die chemische Konstitution geeignet. — Das Na des Ultramarins kann teilweise mittels NH_4Cl oder NH_4OH durch NH_4, durch Kochen mit Kaliumsalzlsgg. durch K ersetzt werden. Aus fertigem Violett wird durch HCl kein H_2S mehr freigemacht, $^1/_6$ des Na von Blau ist im Violett durch H

ersetzt; es ist also vielleicht das an S direkt gebundene Na bei seiner Darst. frei geworden. Das noch an den Ultramarinrest gebundene SH hat sich oxydiert unter B. einer S—O-Verb. (Thiosulfatverb.). Bei der Rotbildung treten noch 2 Atome Na (von übrigen 5) als NaCl aus. — Vf. wendet sich dann mehrfach gegen. REINH. HOFFMANN, „Ultramarin", besonders dagegen, daſs violettes Ultramin eine Mischung von Blau und Rot sein soll. (Chem.-Ztg. **30**. 61. 24/1. 78—80. 27/1.) BLOCH.

J. Swinburne u. **G. Rudorf**, *Physikalische Erklärung des Schwebens der Erze.* Der Potterprozeſs beruht darauf, daſs gestoſsene Erze, mit einer geeigneten Fl. (starke Lsg. von saurem Natriumsulfat) behandelt, bei einer gewissen Temperatur (nahe Kp. des W.) emporsteigen u. dadurch separiert werden können. Vff. erklären diese Erscheinung damit, daſs alle trockenen, festen Körper mit einer dünnen Gashülle (wahrscheinlich Luft) ausgestattet sind. Manche Stoffe (Sand, Quarz, Konglomerate) verlieren diesen Überzug leicht in W. und werden naſs, während namentlich metallische Substanzen, und besonders die Sulfide von Pb, Mo und Sb sich entgegengesetzt verhalten und daher zu schweben vermögen. Reicht die Lufthülle zum Emporheben der Teilchen nicht aus, so kann deren Wirksamkeit durch langsame Gasentw. gesteigert werden. Einmal naſs, verlieren die Teilchen die Schwebfähigkeit, und dann nützen auch auf ihnen entwickelte Gasbläschen nichts. Die Schwimmfähigkeit ist beschränkt auf die sich fettig anfühlenden Sulfide, auf denen durch Zers. von Carbonaten Gasbläschen entwickelt werden können. Werden durch S. die Carbonate u. durch Kochen die Gashüllen entfernt, dann können die Erzpartikeln nicht mehr zum Schwimmen gebracht werden. Am leichtesten schwimmt Molybdänit, dann folgen Stibnit, Bleiglanz, Zink-Blei-Sulfide (z. B. von Broken Hill), Kupferglanz und Zinkblende sowie Pyrit, welche beide kaum schweben. Von Carbonaten schwimmt nur der sich fettig anfühlende Malachit. (Chem. News **92**. 288—89. 295—97. [12/12.* 1905.].) ETZOLD.

A. H. Hiorns, *Wirkung gewisser Elemente auf die Struktur von Guſseisen.* Vf. berichtet zusammenhängend über die Tatsachen, die für die Wrkg. von Si, Mn, P und S auf die Struktur von Guſseisen in Betracht kommen, u. über die Erklärungsverss., die auf diesem Gebiete gemacht worden sind. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 50 bis 54. 31/1. 1906. [14/12.* 1905.] Birmingham.) LEIMBACH.

Ranieri Pini, *Über die Zuckerindustrie in Italien und die Kultur der Zuckerrübe.* Vf. schildert die Entw. und den gegenwärtigen Stand der Zuckerindustrie in Italien, die dort übliche Kultur und Düngung der Zuckerrübe, und berichtet über die in den einzelnen Provinzen erzielten Erträge an Rüben und ihren Gehalt an Zucker. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 660—67. Dezember 1905. Caserta.) MACH.

H. Pellet und **H. Naus**, *Chemische Kontrolle der Rübenzuckerfabrikation.* Die jährlichen Berichte von PRINSEN-GEERLIGS über die Kontrolle in den javanischen Zuckerfabriken haben Vff. zu einer Abhandlung (Arch. de l'Ind. sucr. de Java **1905**. Juni) veranlaſst, in der sie sich besonders mit den Beziehungen zwischen dem Zuckergehalt des Saftes und dem des *Zuckerrohres* selbst, sowie mit den Zuckerverlusten in der *Bagasse* beschäftigt haben. Den Einwänden, welche gegen die hier geäuſserten Ansichten von CARP und PASMA erhoben wurden, treten Vff. entgegen u. präzisieren ihren Standpunkt in bezug auf den Wert des Saftfaktors, die Zuckerverluste in der Bagasse und die Reinheit der Melassen, sowie die sich hieraus ergebenden Folgerungen für die Fabrikskontrolle. Eine Wiedergabe der Einzel-

heiten ist im kurzen Auszug nicht angängig. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 763—66. Januar.) MACH.

William D. Horne, *Die chemische Kontrolle in der Rohrzuckerfabrik.* Zur Anbahnung einer einheitlichen chemischen Kontrolle in den *Zuckerrohr* verarbeitenden Fabriken hat Vf. eine Anleitung für die Einrichtung u. Ausführung der Kontrolle ausgearbeitet, in der die Prüfung u. Eichung der App., die Ermittlung der Mengen, die Musterziehung und die Analyse der Roh- und Fabriksprodd., sowie die rechnerische Behandlung der gewonnenen Daten behandelt werden. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 766—75. Januar 1906. [November 1905.].) MACH.

M. Delamare u. Léon Pellet, *Schnelle Methode zur Berechnung der relativen Mittelzahlen bei der chemischen Kontrolle in der Zuckerfabrik.* Um aus dem durchschnittlichen Zuckergehalt (a) der bis zu einem bestimmten Zeitpunkt verarbeiteten Rübenmenge (A) und dem mittleren Gehalt (b) der in der folgenden Dekade verarbeiteten Rübenmenge (B) den Gehalt (x) der gesamten Verarbeitung zu erhalten, lassen sich die drei mathematisch gleichwertigen Formeln: $x = \frac{Aa + Bb}{A + B}$, $x = \frac{aA}{A + B} + \frac{bB}{A + B}$ und $x = a + \frac{b - a}{1 + \frac{A}{B}}$ anwenden. Die bequemste und schnellste Berechnung wird durch die 3. Formel ermöglicht. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 775—77. Januar.) MACH.

A. Trillat, *Beobachtungen über die Rolle des Formaldehyds bei der Karamelisation des Zuckers.* In *Karamel*proben, die durch Erhitzen von Zucker auf mehr oder weniger hohe Temperatur hergestellt waren, in einigen Proben des Handels und auch in auf 125° erhitztem Zucker liefs sich stets Ggw. von *Formaldehyd* nachweisen. Seine Ggw. dürfte die Reduktions- und Gärfähigkeit dieser Prodd. beeinflussen. Die B. von CH_2O besitzt auch bei der Zerstörung von Zucker durch Berührung mit überhitzten Heizflächen praktische Bedeutung u. erklärt zum Teil die Änderungen der Reduktionsfähigkeit in den gekochten MM. (vgl. PELLET, Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 758; C. **1905**. I. 1441). Die Ggw. von CH_2O würde auch die Beobachtung von RIFFARD (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **22**. 888) erklären, dafs angebranntes Zuckerrohr nicht vergärbar ist. Neben freiem CH_2O polymerisiert sich augenscheinlich ein anderer Teil des gebildeten CH_2O u. bildet Prodd., die dem Methylenitan oder der Formose analog sind; möglicherweise wird das Karamel einfach durch das Zusammenwirken dieser Polymerisationsprodd. gebildet. Hierfür spricht die weitere Beobachtung des Vfs., dafs Formaldehydlsgg. bei höherer Temperatur in Ggw. kleiner Mengen von Alkali oder Metalloxyden eine braune, unkristallisierbare Substanz liefern, die wenigstens äufserlich alle Eigenschaften, auch Geruch und Geschmack des aus Zucker dargestellten Karamels besitzen. Sind auf 100 Tle. CH_2O 4—5 Tle. Alkali vorhanden, so vollzieht sich die Umwandlung in wenigen Minuten. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 652—55. Dezember 1905.) MACH.

L. Ehrmann, *Bemerkung über die Konservierung von Säften durch Quecksilberchlorid.* Zur Konservierung von *Zuckersäften*, die nicht sofort analysiert werden können oder verschickt werden müssen, verwendet Vf. trockne Gefäfse, in die, je nach der Gröfse, einige ccm einer kons., alkoh. Lsg. von $HgCl_2$ gegeben, durch Umschwenken auf den Wandungen verteilt und dort zur Trockne gebracht werden. An $HgCl_2$ wird etwa 1 ‰ des Saftes verwandt. Die Auflösung erfolgt sofort, und

die Verteilung wird schon durch den Transport bewirkt. (Bull. de l'Assoc. de Chim. de Sucr. et Dist. **23**. 634. Dezember 1905. Melbourne.) MACH.

E. Parow, *Die fabrikmäfsige Bestimmung der Stärkeausbeute in einer Kartoffelstärkefabrik.* Vf. beschreibt eingehend, wie von ihm in einer neu erbauten Nafsstärkefabrik die Stärkeausbeute festgestellt worden ist, um Erfüllung der von der Maschinenfabrik geleisteten Garantie zu prüfen. Es wurde die Stärke in allen Abgängen festgestellt. Durch fabrikmäfsige Verarbeitung wurde der Stärkegehalt der Kartoffeln, welcher nach der Kartoffelwage 19,3% betrug, mit 18,4% ermittelt. Die Differenz beträgt demnach 0,9%. Da der Zuckergehalt der Kartoffeln nicht festgestellt worden ist und es nicht ausgeschlossen erscheint, dafs die Kartoffeln zuckerhaltig waren, so dürfte sich die Differenz noch um etwas verringern, so dafs die Methode der Ausbeutebest. als richtig bezeichnet werden kann. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **29**. 51—52. 15/2.) WOY.

H. Will und **H. Wanderscheck**, *Beiträge zur Frage der Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe.* (cf. Z. f. ges. Brauw. **28**. 533; C. **1905**. II. 939.) Für die Unters. dienten ober- und untergärige Kulturhefen und im Brauereibetrieb aufgefundene wilde Hefen. Auch noch andere Hefen, darunter die durch starke H_2S-Bildung ausgezeichnete Weinhefe Barbara (italienische Herkunft) gelangte zur Prüfung. Es sollte gezeigt werden, dafs überhaupt u. in welchem Grade die Versuchshefen in der gleichen Würze und in solchen verschiedener Herkunft H_2S zu entwickeln vermögen. Festgestellt wurde, dafs viele der für den Brauereibetrieb in Betracht kommenden Hefenarten, u. zwar sowohl Kultur-(Bierhefen), wie wilde Hefen aus gehopfter Bierwürze H_2S in verschiedenem Grade entwickeln. Mafsgebend hierfür ist neben der Hefenart und Hefenrasse die Zus. der Würze. Dabei bleibt es noch unentschieden, welche schwefelhaltigen Bestandteile der Bierwürze aus der Gruppe der Eiweifskörper und Sulfate vorherrschend als Quelle für die B. des H_2S dienen. Ein Zusatz von $CaSO_4$ u. $MgSO_4$ hatte unter den gegebenen Bedingungen keinen wesentlichen Einfluſs auf die H_2S-Bildung. Bei Peptonzusatz blieb innerhalb der Beobachtungszeit die H_2S-Bildung eine etwas geringere als bei der gleichen Würze ohne Zusatz; bei Zusatz von Asparagin war dagegen der Unterschied weniger deutlich, doch trat ein solcher auch bei einzelnen Hefen stärker hervor. Eine Vermehrung der leicht von der Hefe assimilierbaren N-haltigen Körper der Würze scheint also der Entw. von H_2S entgegenzuwirken.

Dagegen ist in einer mineralischen Nährlsg. mit Zucker und Asparagin als N-Quelle die H_2S-Bildung meist eine starke, vielfach stärkere als in Bierwürze. — Berührung der gärenden Würze mit Schwefel ruft eine stärkere H_2S-Bildung hervor, insbesondere wenn jener fein verteilt ist. Erhöhung der N-haltigen Würzebestandteile durch Zusatz von Pepton verminderte auch in diesem Falle bei vielen Hefen die H_2S-Bildung. — Gärungsintensität und H_2S-Erzeugung gehen nicht parallel.

In Beziehung auf die unliebsamen Erscheinungen, die im Bier durch die Entw. von H_2S hervorgerufen werden können, müssen verschiedene Umstände berücksichtigt werden: 1. Eine Steigerung der H_2S-Bildung durch besondere, mit sehr starkem H_2S-Bildungsvermögen ausgestattete Hefenarten (darunter Kulturhefen), die entweder schon bei der Hauptgärung zur Geltung kommen, oder erst bei der Nachgärung, wobei sie event. aus solchen Bestandteilen der Würze, aus welcher die Kulturhefen H_2S nicht zu bilden vermochten, solchen abspalten; 2. ein besonderer Zustand der n. Hefe; 3. die chemische Zus. der Würze, insbesondere hinsichtlich des Nährwertes für die Hefe und ihres Gehaltes an Substanzen, aus welchen leicht H_2S gebildet werden kann (auch freier Schwefel, herrührend vom Ausschwefeln,

oder an geschwefeltem Hopfen — durch Sublimation — anhaftend). Besondere Verss. müfsten zeigen, ob nicht auch die physikalische Beschaffenheit des Bieres eine Rolle spielt. Schon die relativ geringen Mengen von H_2S, welche normalerweise in der Bierwürze durch die Kulturhefe erzeugt werden und unter gewöhnlichen Verhältnissen rasch verschwinden, werden durch eine besondere Beschaffenheit der Würze und des Bieres festgehalten und rufen hierdurch unliebsame Erscheinungen hervor. Es genügen schon sehr geringe Mengen von H_2S, um den Geruch und Geschmack einer Fl. zu beeinflussen. (Z. f. ges. Brauw. **29**. 73—78. 89—96. 3. und 10/2. [Januar.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) PROSK.

Lintner, *Über die theoretische Ausbeute aus dem Malze.* Als theoretische Ausbeute gilt der im Laboratorium höchst erreichbare Wert des Extraktes, der in der Praxis vielleicht einmal erreicht, niemals aber überschritten werden kann. Zu wahren theoretischen Ausbeuten aus einem Malze würde man gelangen, wenn Feinmehl vermeischt, die Extraktbest. nach der Treberauswaschmethode oder nach der Zweifiltrationsmethode vorgenommen und endlich die Berechnung der Extraktausbeute auf Grund der Tabelle von K. WINDISCH ausgeführt werden würde. Die erste u. dritte dieser Forderungen läfst sich erfüllen. Dagegen kann in Rücksicht auf die Zeit die Proportionalitätsmethode noch nicht zu Gunsten der der Zweifiltrats- oder Treberauswaschmethode aufgegeben werden, trotzdem ihre Fehlerhaftigkeit erkannt ist. Nur in besonderen Fällen, in welchen es sich um die Erzielung der gröfstmöglichsten Genauigkeit handelt, wird die Treberfiltratsmethode anzuwenden sein. Das BALLINGsche Saccharometer sollte als fehlerhaft verlassen werden. (Z. f. ges. Brauw. **28**. 753—57. 10/11. 1905. Vortrag auf d. 29. ordentl. Mitgliederversamml. d. wissenschaftl. Stat. f. Brauerei in München.) WOY.

Franz Erban, *Die Fabrikation von Titanpräparaten und deren Verwendung in der Färberei.* Vf. beschreibt ein Fabrikationsverf., nach welchem vor etwa 10 Jahren von einer englischen Firma die Aufschliefsung von *Titanerzen* vorgenommen u. ein Prod. hergestellt wurde, welches aus *Titanammoniumoxalat*, einem sauren Titanoxalat u. etwas freier Oxalsäure bestand. Nach einem ähnlichen Verf. dürfte auch Titankaliumoxalat herstellbar sein.

Im Gegensatz zu DREHER (Färberzeitung **13**. 295; C. **1902**. II. 1235) fand Vf., dafs man durch Einw. von Titanammoniumoxalat auf die mit Tannin oder einem anderen Gerbstoff gebeizte vegetabilische Faser ein schönes, sattes Goldgelb erhält, welches durch vorzügliche Koch- und Waschechtheit ausgezeichnet ist. Auf diesem gelben Tannin-Titangrund kann man einzelne Farben und Nuancen wesentlich rationeller und echter herstellen als auf Tannin-Antimonbeize; in Betracht kommen namentlich Gelb, Braun, Scharlachrot, Grün. Sehr vorteilhaft ist die *Tannin-Titanbeize* für die Gallocyaninfarbstoffe; es scheint, dafs sowohl das Tannin wie das Titan mit dem Mol. des Gallocyanins in Rk. treten; es entstehen so Färbungen von guten Echtheitseigenschaften. Das jetzt im Handel befindliche Titantrichlorid kann ebenso wie Titanammoniumoxalat zum Fixieren von Tannin verwendet werden. (Chem.-Ztg. **30**. 145—46. 17/2.) PRAGER.

A. Voigt, *Über Stabilität des Zelluloids.* Vf. ist von den Gegenausführungen von K. VOIGT (S. 297) durchaus nicht überzeugt worden, dafs die möglichste Entsäuerung der Kollodiumwolle für die Zelluloidfabrikation unnötig sei. Allerdings hebt der starke Kampferzusatz, welchen das Zelluloid erfährt, die Neigung zur Selbstentflammung und zur Explosion ziemlich auf. Leicht entzündlich bleibt es aber immer noch, und je unreiner die Ware ist, umso tiefer liegt der Entzündungspunkt. Dem Vf. haben Zelluloidwollen als Primaprodd. zur Unters. vorgelegen,

welche sogar noch Lakmuspapier röteten und die Jodzinkstärkerk. schon nach 2 Min. zeigten; es ist tatsächlich erstaunlich, daſs mit solchem Material nicht öfters Unglück passiert. (Z. f. angew. Ch. **19**. 237. 9/2. 1906. [29/12. 1905.] Schönebeck a/E.) WOY.

K. Voigt, *Über die Stabilität des Zelluloids.* Vf. erwidert auf die Entgegnung von A. VOIGT (s. vorsteh. Ref.), daſs er bei seinen Verss. gerade der verschiedenen Entsäuerung besondere Beachtung geschenkt habe. Diese Verss. lieſsen jedoch wider Vfs. Erwarten keine wesentlich gröſsere Empfindlichkeit des minderwertigen Zelluloids im Vergleich zu dem guten erkennen, was auch erneute Unterss. bestätigt haben. Die theoretischen Spekulationen von A. VOIGT sind unfruchtbar, solange sie nicht durch experimentelle Beweise gestützt werden. (Z. f. angew. Ch. **19**. 286—87. 16/2. [30/1.] Erfurt.) WOY.

John Sebelien, *Über die Korrosion und die Reinigung metallischer Antiquitäten.* Nach **Axel Krefting** sind Al, Zn und Ni widerstandsfähig gegen *Natriumchlorid*, Luft und Dampf, während Cu nur, Fe stärker in Ggw. von NaCl angegriffen wird; bei Cu, Pb, Zn oder Mg ist das Waschwasser Cl-haltig; die Korrosionsprodd. sind Gemenge von Hydroxyden mit meistens basischen Chloriden oder Carbonaten. Der Korrosionsprozeſs läſst sich erklären durch die Fähigkeit der Metalle, in verschiedenen Oxydationsgraden aufzutreten, z. B. bei Cu:

$$\text{Cu oxydiert} = Cu(OH)_2;\quad Cu(OH)_2 + 2NaCl = CuCl_2;$$
$$Cu + CuCl_2 = Cu_2Cl_2;\quad Cu_2Cl_2 + H_2O + O = CuCl_2 + Cu(OH)_2.$$

Stark dissoziierbare Salze, wie NaCl, können ohne vorhergehende Hydroxydbildung Metalle korrodieren. — Metallischblankes *Eisen* rostet nicht in lufthaltigem W. bei Abhaltung von CO_2, z. B. durch alkal. Fll., Alkalien, Na-Phosphat und Borax; setzt man dagegen zu einer solchen Fl., wie Na_2HPO_4, ein wenig NaCl, so überzieht sich das Fe darin bald mit grünem Eisenphosphat; Fe hält sich in ausgekochter Lsg. von $K_3Fe(CN)_6$; bei Zugabe von wenig ausgekochter NaCl-Lsg. zu dieser Fl. färbt sich das Fe an der Oberfläche sofort blau. — Zur Reinigung eiserner Gegenstände (vgl. RHOUSOPOULOS, S. 104) umwickelt man diese mit Zinkstreifen derart, daſs freigelegtes Eisen u. Zn an einigen Stellen sich berühren, u. reduziert dann durch Einstellen in 50%ig. NaOH; nach 1 Tag ist der Rost weg, man spült mit dest. W., A., trocknet und reibt mit einer Lsg. von Paraffin u. PAe. (Chem.-Ztg. **30**. 56. 24/1. Kristiania.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 2c. Nr. 167244 vom 13/7. 1904. [22/1. 1906].

Rademanns Nährmittelfabrik m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Herstellung eines längere Zeit frischbleibenden, cellulosereichen Brotes.* Bei Darmträgheit, Fettlebigkeit u. *Zuckerkrankheit* hat sich ein Brot aus Weizenschrot, Weizenmehl, Salz, Hefe und einem Zellulosezusatz als sehr geeignet erwiesen; um sein solches meist nur in kleinen Mengen genossenes Brot längere Zeit hindurch frisch zu erhalten, wird nun die zur Herrichtung des Teiges benutzte *Hefe* mit Hilfe eines wss., geklärten Auszuges aus *Johannisbrot* aufgelöst, wodurch aufserdem eine Geschmacksverbesserung bewirkt wird.

Kl. 2c. Nr. 167697 vom 7/1. 1903. [8/2. 1906].

Charles Antoine Heudebert, Nanterre (Seine, Frankreich), *Verfahren zur Herstellung eines im wesentlichen kohlehydratfreien Brotes.* Das aus Patent 156797 (vgl. C. **1905**. I. 51) bekannte Verf. zur Herst. eines glutenreichen Brotes wird dahin verbessert, dafs man aus fast reinem, etwa 96%ig. *Gluten* u. *Eiweifs* (*Plasmon*), bezw. *Kasein* mittels Hefe einen Teig herstellt, diesen in Formen bringt, backt u. das erhaltene Prod. nach dem Backen trocknet. Durch den Zusatz von Kasein wird das sonst ohne Beigabe von gewöhnlichem, backfähigem Mehl nicht backfähig, Gluten backfähig gemacht und ergibt ein für *Zuckerkranke* geeignetes, nahrhaftes und leicht verdauliches, sowie schmackhaftes Gebäck.

Kl. 6b. Nr. 167491 vom 21/5. 1904. [25/1. 1906].

Gebrüder Fuchs, Schwäb. Gmünd, *Verfahren zur Herstellung alkoholfreien Bieres.* Geschrotenes Malz wird mit Hopfen in h., aber nicht kochendem W. unter ständigem Umrühren eingemaischt und die ganze Würze längere Zeit gekocht. Nach der Abkühlung unter dem Siedepunkt wird sie sodann durch einen Zusatz von Malzmehl völlig verzuckert, von den Trebern und dem Hopfen getrennt und mit Kohlensäure imprägniert. Nachdem das Getränk auf Flaschen gezogen ist, wird es noch in einem Dampfbad pasteurisiert, wodurch jegliche Gärung verhindert und die Haltbarkeit des *alkoholfreien Bieres* gesichert wird.

Kl. 6d. Nr. 167136 vom 15/3. 1905. [25/1. 1906].

Franz Knipping, Elberfeld, *Verfahren und Einrichtung zum Pasteurisieren von Bier und anderen gashaltigen Flüssigkeiten in Fässern oder dgl.* Die Pasteurisierung des Bieres und dgl. geschieht unter Ausschluſs der Luft und unter Gegendruck von Kohlensäure oder einem anderen geeigneten Gase in der Weise, daſs die mit Bier oder dgl. gefüllten Fässer durch eine gemeinsame, für jedes einzelne Faſs abschlieſsbare Leitung mit einem Kohlensäure oder dgl. unter Druck enthaltenden Behälter einerseits und mit einer Wassersäule andererseits derart in Verb. stehen, daſs während des Pasteurisierens und Abkühlens des Bieres der Druck in den Fässern sich selbsttätig regelt und nahezu konstant bleibt.

Kl. 8a. Nr. 167632 vom 17/12. 1901. [10/2. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 143104 vom 18/6. 1901.)

Carl Kübler, Elmshorn, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzielung von melangeartigen Farbenwirkungen auf Geweben.* Nach dem Hauptpatent werden melangeartige Farbenwirkungen auf Geweben dadurch erzielt, daſs ein durch den Rauhprozeſs erzeugter Faserflaum in einer oder mehreren dem Grundgewebe gegenüber abweichenden Farben so angefärbt, angeätzt oder angebleicht wird, daſs der Grund wenig oder gar nicht mit anfärbt. Dies soll nun in der Weise geschehen, daſs die Farbe oder die zur Erzeugung derselben dienende Beize mit Hilfe von Rauhorganen oder ähnlich wirkenden Hilfsmitteln auf die Faser des Flaums übertragen werden. Dazu wird die Farbe oder Beize vorteilhaft auf den Kratzerbeschlag einer Rauhmaschine aufgebracht und von den Kratzern in die Flaumfaser eingestrichen, was mehrfach wiederholt werden kann, wobei zwischen dem jedesmaligen Aufstreichen vorteilhaft ein Nachrauhen des Flaumes stattfindet.

Kl. 8m. Nr. 167348 vom 14/7. 1904. [26/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 166308 vom 13/2. 1904; vgl. Seite 716.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von blauen Farbstoffen auf der Faser.* Das Verf. des Hauptpat. kann nun auch in der Weise ausgeführt werden, daſs man die Leuko-

verb. aus den beiden Komponenten zunächst aufserhalb der Faser herstellt, dann im Färbe- oder Druckweg auf die Faser bringt und durch Oxydation den Farbstoff auf der Faser entwickelt und fixiert. Man erzielt hierdurch ein gleichmäfsigeres u. sicheres Resultat als mit der Mischung aus den einzelnen Komponenten.

Kl. 8a. Nr. 167530 vom 26/4. 1905. [8/2. 1906].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Weifs- und Buntätzen gefärbter Böden.* Gewisse *Azofarbstoffe*, so das *α-Naphtylaminbordeaux* liefern selbst bei Anwendung von *Hydrosulfit N. F.* (Einwirkungsprodd. von Formaldehyd auf Hydrosulfit und von *Rongalit C* (formaldehydsulfoxylsaures Natrium) ungenügende Ätzaffekte. Diese lassen sich nun doch erzielen, wenn man den stark alkal. Druckpasten aufser den genannten Reduktionsmitteln *Metallsalze*, insbesondere *Eisen-*, *Zinn-* u. *Nickelsalze* zusetzt. Eine für diese Zwecke geeignete alkal. Eisenlsg. wird z. B. erhalten durch Mischen einer Eisenchlorid- und einer von Carbonat möglichst freien Ätzkalilsg. mit Glycerin.

Kl. 12a. Nr. 167422 vom 10/11. 1904. [23/1. 1906].

Eduard Theisen, München, *Verfahren zur Erzielung einer mehrfachen Wärmeausnutzung in Verdampfapparaten.* Um eine mehrfache Wärmeausnutzung in Verdampf-, Destillier- u. dgl. App., bei welchen die Dämpfe des einen zur Beheizung des anderen dienen, zu erzielen, werden die in einem Verdampfkörper aus der zu verdampfenden M. erzeugten Dämpfe, Gas- und Luftteilchen durch in die Zwischenleitung eingeschaltete Propeller oder dgl. abgesaugt und hierauf unter Druck der Heizfläche (Heizkörper, Heizmantel) des jeweils nächsten Vardampfkörpers zwangsweise zugeführt und durch Kondensation verdichtet. Hierdurch wird einerseits in dem einen Verdampfraum eine wirksame Luftverdünnung erhalten, und andererseits werden die aus diesem Verdampfkörper mitkommenden Luft- u. unkondensierbaren Gasteilchen aus dem Heizraum des nächsten Körpers aus regulierbarer Auslafsöffnung desselben herausgedrückt, wodurch eine erhöhte Leistung u. eine mehrfache Wärmeausnutzung, jedoch ohne Vakuumpumpe und besonderen Kondensator, bewirkt wird.

Kl. 12d. Nr. 167010 vom 16/6. 1903. [27/1. 1906].

Christian Buhmann, Itzehoe, *Verfahren und Apparat zum Auswaschen von Filtermasse.* Um das Waschen von Filtermasse mittels Durchspülung der M. mit einer Waschflüssigkeit intensiver zu gestalten, erfolgt nun die Durchspülung der M. nacheinander von zwei Seiten, und die Schmutzteile werden einmal von oben nach unten u. das andere Mal von unten nach oben abgeführt. Hierzu dient ein Behälter mit die Filtermasse zwischen sich aufnehmenden Siebböden, wobei unter jedem dieser Böden ein Flüssigkeitseinlafs mit Stellhahn und unter dem unteren, sowie über dem oberen Boden Abläsee angeordnet sind, zum Zwecke, die Waschflüssigkeit nach Belieben von oben nach unten und von unten nach oben durch den App. treiben zu können.

Kl. 12g. Nr. 167423 vom 12/11. 1904. [22/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen.* Manche Substanzen, besonders sehr feinpulverige, werden sehr schwer vom W. benetzt, was sehr lästig ist, wenn solche Körper in W. oder wss. Lsgg. gel. werden sollen. Sie schwimmen auf der Oberfläche der Lösungsmittel und lösen sich erst, wenn sie durch starkes, langandauerndes Rühren benetzt worden sind. Derartige schwer benetzbare Körper benetzen sich nun sofort, wenn man ihnen vor dem Übergiefsen mit W. $^1/_2$—3%

Seifenpulver zusetzt. Daſs Seifenlagg. leichter benetzen als W., ist bekannt. Beim Färben von Baumwolle werden deshalb dem Färbebade oft Seife oder ähnliche Substanzen, wie Türkischrotöl, zugesetzt, damit die Flotte die im rohen Zustande sich schwer netzende Baumwolle rasch und gleichmäſsig durchdringt. Bei pulverförmigen Substanzen aber, die sich schwer netzen, wirkt ein Zusatz von Seife zum W. sehr wenig oder gar nicht. Die Wrkg. wird in jedem Falle weit übertroffen durch Zusammenreiben trockner Seife mit dem Pulver.

Kl. 12g. Nr. 167424 vom 17/3. 1905. [22/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 167423 vom 12/11. 1904; vgl. vorstehend.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren, schwer benetzbare pulverförmige Substanzen leicht benetzbar zu machen.* Für die Ausführung des Verf. des Hauptpatents in gröſserem Maſsstabe ist es noch vorteilhafter, und wird eine noch innigere Vermischung herbeigeführt, wenn man nicht fertig bereitete Seife in Anwendung bringt, sondern dieselbe erst beim Mischen entstehen läſst. Dies bewirkt man dadurch, daſs z. B. das leicht benetzbar zu machende trockne, pulverförmige Material unter Zusatz trockner Soda fein gemahlen und dann mit der entsprechenden Menge von fl. *Ölsäure* nochmals vermahlen wird.

Kl. 12i. Nr. 167457 vom 2/12: 1903. [24/1. 1906].

Hermann Koch, Eisleben, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Selen aus Bleikammerschlamm.* Das neue Verf. beruht auf der Unlöslichkeit des *schwefelsauren Bleies*, des Hauptbestandteils des Bleikammerschlamms, in Schwefelsäure mittlerer Konzentration u. besteht darin, daſs man zwecks Auflsg. des Selens den Schlamm mit solcher S. und mit *Kaliumpermanganat* in mäſsiger Wärme behandelt, worauf nach Zusatz von Chlornatrium (um *Silber* zurückzuhalten) die resultierende Lauge verd., filtriert und aus dem erhaltenen Filtrat schlieſslich das Selen in bekannter Weise durch Reduktionsmittel (schweflige S.) in reinem Zustande ausgefällt wird. Das *Selen* fällt in der Kälte als rotes, amorphes Pulver, welches beim Erwärmen der Lag. in dieser zu eigentümlich geformten Konkretionen zusammenschmilzt, so daſs die Gewinnung ohne Filtration durch Herausnehmen der nierenförmigen Knollen mittels Sieblöffel erfolgen kann, wodurch das Verf. selbstverständlich sehr vereinfacht und erleichtert wird.

Kl. 57b. Nr. 166799 vom 2/3. 1905. [4/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Photographischer Entwickler.* Das durch Einw. von *Chloracetamid* auf *p-Aminophenol* bei Ggw. salzsäurebindender Mittel (event. überschüssiges Aminophenol selbst) erhältliche *p-Oxyphenylglycinamid*, $C_6H_4<^{OH}_{NH\cdot CH_2\cdot CONH_2}$, bietet bei seiner Verwendung als photographischer Entwickler eine Reihe erheblicher Vorzüge vor anderen Entwicklern ähnlicher Art.

Kl. 85a. Nr. 166625 vom 10/2. 1903. [9/1. 1906].

Eugène Pellas und **Julien Legrand**, Paris, *Verfahren zur Reinigung von Wasser durch Permanganate bei gleichzeitiger Zuleitung des elektrischen Stromes.* Die bekannte Reinigung von W. (namentlich die Bakterienabtötung) mittels wasserlöslichen Permanganats wird nun wesentlich gefördert, wenn das W. gleichzeitig der Wrkg. des elektrischen Stromes ausgesetzt wird. Gleichzeitig wird hierbei auch ein event. Überschuſs des Permanganats als unl. Manganoxyd abgeschieden.

Schluſs der Redaktion: den 26. Februar 1906.

R. FRIEDLANDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 3 Mark.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,

[68] **BERLIN SW. 19,** Leipzigerstr. 56.

Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern und Warenzeichen im In- u. Auslande. Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenzlehre Schlufssteinlegung

von

Ludwig Zeschko,

Verf. von „Neue chemische Theorie".

I.

35 Seiten in 8. Preis 1 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques $C_pH_qO_r$

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

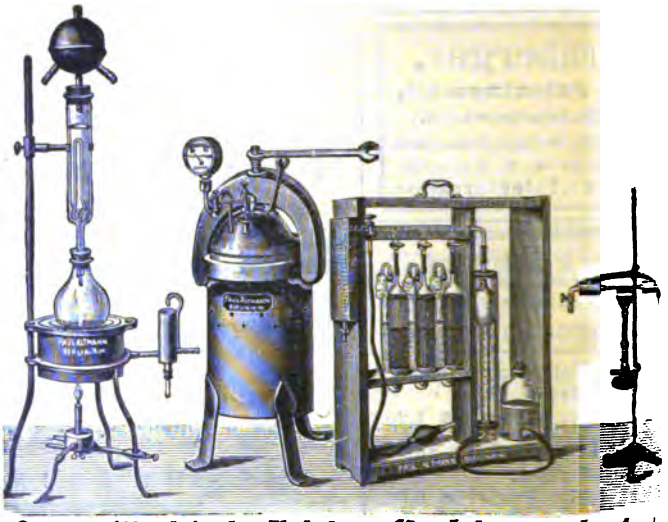
1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. Berlin NW., Luisen-Strasse 47

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten frei

Königl. Technische Hochschule zu Danzig in Langf

Die Einschreibungen für das Sommerhalbjahr 1906 finden vom 1. bis 5. Mai 1906 statt. Beginn der Vorlesungen am 24. April 1906. Das Prog... gegen Einsendung v. 0,50 M., ins Ausland gegen 0,80 M. versandt. Der Rek...

Platin-Ankauf.

Platinabfälle, Crapons u. s. w.
Gr. M. 2,50, sofortige Kasse.
H. Mittrup,
[94] **Düsseldorf, Kaiser Wilhelmstr. 27.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Zum ermässigten Preise von 9 Mark (anstatt des Ladenpreises von 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Soeben erschienen u. sind von uns z...

Experimental-Untersuch...

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikat...

welche im Laboratorium des Verei... schen Zucker-Industrie mit Hilfe a... Mitarbeiter in den Jahren 18... geführt wurden von

Prof. Dr. Alexander He...

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. ...

Preis 8 M.

Die Resultate dieser Arbeiten, w... Vereins-Zeitschrift veröffentlicht wu... hier in systematischer Folge unter ... des Herrn Dr. Zscheye zusamm... als Festschrift zur Eröffnungsfeier ... Instituts für Zucker-Industrie i... Berlin NW. 6. R. Friedländer & ...

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Bu...

Nr. 12. S. 985—1072.

Chemisches Central-Blatt.

1906. Bd. 1. 21. März.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. Abderhalden in Berlin. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Steglitz. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. F. Hahn in Berlin. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. J. Helle in Charlottenburg. — Dr. K. Henle in New York. — Dr. F. Hönigsberger in Erkner b/Berlin. — Dr. R. Leimbach in Karlsruhe. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. F. Mach in Marburg. — Dr. A. Meusser in Charlottenburg. — Dr. C. Neuberg in Berlin. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr P. Rona in Berlin. — Dr. W. A. Roth in Berlin. — Dr. Roth in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. O. Sackur in Breslau. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Biebrich a. Rh. — Dr. R. Woy in Breslau. — Dr. J. von Zawidzki in Riga.

Kommissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Aufhäuser, Aufbewahrung feiner Thermometer 985.

Bryan (T. J.), Tropftrichter 985.

Villiers (A.), App. für konstant. Niveau 986.

Seligman (R.), Beschaffung v. destilliert. W. für Fabriklaboratorien 986.

Escales (R.) u. Schlegel, Probenitrierapp. 987.

Reed (H. C.), Extraktionsapparat für Gerbmaterialien 987.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Bogdan (P.), Polymerisation v. Fll. 987.

Wildermann (M.), Best. der Gefrierpunkte verd. Lagg. 987.

Moreau (G.), Wiedervereinigung der Ionen von Salzdämpfen 988.

Hurmuzescu, Spez. Wrkg. des Metalls bei der elektr. Entladung durch X-Strahlen u. durch Sekundärstrahlen 988.

Brunhes (B.), Dauer der Aussendung von X-Strahlen und diejenige eines Funkens, welcher in Serie zu der die Strahlen aussendenden Röhre geschaltet ist 989.

Becquerel (H.), α-Strahlen 989.

Krüfs (H.), Starklichtphotometrie 989.

Neilson (C. H.), Ähnlichkeit zwisch. Katalyse u. Enzymwrkg. 989.

Ford (J. S.) und Guthrie (J. M.), Einfluſs gewisser amphoterer Elektrolyte auf amylolytische Einw. 990.

Anorganische Chemie.

Findlay (A.), B. v. Wasserstoffsuperoxyd u. anderer Verbb. mittels d. Teslaentladung 990.

Price (Th. S.), Caros Sulfomonopersäure 990.

Marc (R.), Allotrope Formen des Selens 990.

Oechsner de Coninck u. Chauvenet, Selen, das durch organ., reduzierende Mittel entwickelt wird 991.

Giran (H.), Existenz d. Phosphorsulfide 992.

Moissan (H.), Sieden u. Dest. d. Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, W u. U 992.

Coppadoro (A.), Elektrolyse von Alkalichloriden mit Wechselstrom 993.

Wegscheider (R.), Dichten v. Soda- u. Ätznatronlagg. 993.

Guntz u. Roederer, Strontium 994.

Colson (A.), Konstitution d. Chromsulfate 994.

Binet du Jassonneix, Reduktion d. Mangan-

oxyde durch Bor im elektr. Ofen u. Darst. des Manganborids MnB 995.
Van Dijk (G.), Elektrochem. Äquivalent des Silbers 995.
Giesel (F.), β-Polonium 996.
Weigand (F.), Essigsaure Golddoppelsalze. Kristallisiert. Aurylhydroxydbarium 996.
Reinders (W.), Chem. Gleichgewicht zwisch. Silberamalgamen u. einer Lsg. v. Silber- u. Quecksilbernitrat 996.

Organische Chemie.

Henry (L.), Die „Alkohol"-Funktion 997.
Freundler (P.) u. Damond (E.), Darst. des rac. Isoamylalkohols 997.
Daels (F. V.), Reduktion von Isodypnopinakolin-α 998.
Tschelinzew (W.), Neue Reihe v. Ätherkomplexen d. magnesium-organ. Verbb. 998.
Courtot (A.), Dehydratation d. β-Alkyloxypivalinsäureester 999.
Bodroux (F.), Einw. einiger Ester v. zweibasischen SS. auf Halogenmagnesiumderivv. der primären arom. Amine 1000.
Fischer (E.), Synthese v. Polypeptiden 1000.
Fischer (E.) u. Abderhalden (E.), B. eines Dipeptids bei der Hydrolyse d. Seidenfibroins 1003.
Rosanoff (M. A.), Fischers Klassifikation von Stereoisomeren 1003.
Smith (N.), Langsame Verbrennung v. CS_2 1004.
Levy (L. A.) u. Sisson (H. A.), Neue Platincyanide 1004.
Diels (O.) u. Wolf (B.), Carboxäthylisocyanat 1005. — Kohlensuboxyd 1005.
Behrend (R.) u. Friedrich (H.), Dialursäure 1006.
Behrend (R.) u. Hennicke (H.), Einw. v. Senfölen auf Aminocrotonsäureester 1007.
Meigen (W.) u. Nottebohm (E.), Einw. v. NaBrO auf primäre arom. Amine 1008.
Jackson (C. L.) u. Russe (F. W.), o-, p-Dibrom-o-phenylendiamin 1008. — Gewisse Derivv. des Tetrabrom-o-benzochinons 1009.
Mohr (E.), Phenylbenzoylharnstoff 1011.
Vignon (L.), Diazoverbb. d. Phenylendiamins und des Benzidins 1011.
v. Niementowski (St.), o-Azoacetanilid 1012.
Ullmann (F.) und Stein (A.), Diphenylendioxyd. Katalyt. Wrkg. des Kupfers 1012.
Chuit (Ph.) u. Bolsing (F.), Beide Homosalicylaldehyde des m-Kresols 1012.
Lundén (H.), Amphotere Elektrolyte 1014.
Lumière (A. u. L.) u. Barbier (H.), Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf aromat. Glycine 1015.
Sudborough (J. J.) und James (Th. C.), α-Chlorzimtsäuren 1016.
Stobbe (H.), Lenzner (A.), Kautzsch (K.), Badenhausen (Th.), Nettel (R.) u. Benary (E.), Farbe der Methoxyderivv. von Mono-, Di- u. Triphenylfulgiden 1016.
Stobbe (H.) u. Badenhausen (Th.), Anomalien bei d. Synthese v. Fulgensäuren 1017.
Cohen (J. B.) u. Zortman (I. H.), Drehung der Menthylester d. isomeren Dibrombenzoesäuren 1018.
Pickard (R. H.), Littlebury (W. O.) und Neville (A.), Rk. zwisch. l-Menthylcarbimid und Alkoholen 1018.
Knoevenagel (E.) u. Samel (O.), Hydrat des Carvons 1019.
Schmidt (R.) u. Weilinger (K.), Äth. Öle 1020.
Semmler (F. W.), Zus. des Äth. Öles der Eberwurzel 1021.
Schmidlin (J.), Magnesiumverb. des Triphenylchlormethans. Neue Darst.-Methode für Triphenylmethan u. Triphenylessigsäure 1022.
Weizmann (Ch.) u. Falkner (E. B.), β-Naphtoylessigsäureäthylester 1023.
Orchardson (J. Q.) u. Weizmann (Ch.), Derivv. der Naphtoylbenzoesäure und des Naphtacenchinons 1023.
Noelting (E.) u. Wortmann (W.), Diamino-anthrachinone 1024.
Küster (W.), B. u. Zers. d. Blutfarbstoffs 1026.
Bülow (C.) u. Sautermeister (C.), N-Phenylthioharnstoff-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester) 1026.
Young (G.) u. Crookes (S. I.), Chemie der Amidine. 2-Aminothiazole u. 2-Imino-2,3-dihydrothiazole, 2-Iminotetrahydrothiazole u. 2-Amino-4,5-dihydrothiazole 1027.
v. Kostanecki (St.), Lampe (V.) u. Tambor (J.), Synthese des Morins 1028.
Decker (H.) u. Schenk (C.), Einw. v. Aminen auf quartäre Salze d. Phenylakridincarbonsäure 1028.
Mattisson (M.), Strychninoxyd 1030.
Hepp (E.), Konstitution d. Oxazin- u. Thiazinfarbstoffe 1030.

Physiologische Chemie.

Ulander (A.) u. Tollens (B.), Kohlehydrate der Flechten 1030.
Velardi (G.), Giftigkeit der bitteren Mandeln unter der Einw. der Wärme 1030.
Howard (D.), Cinchonarinden 1031.
Mayer (A.), Konservieren d. Keimvermögens 1031.
Henderson (L. J.), Gleichgewicht in Phosphatlsgg. 1031.
Koch (W.) u. Goodson (W. H.), Chemismus der Degeneration des Nervengewebes 1031.
Van Itallie (L.), Blutkatalasen 1032.
Petry (E.), Einw. des Labfermentes auf Kasein 1032.
Packard (W. H.), Resistenz gegen Sauerstoffmangel u. deren Erhöhung 1032.
Pflüger (E.), Ernährung mit Eiweiß und Glykogenanalyse 1033.
Seitz (W.), Die Leber als Vorratskammer für Eiweißstoffe 1033.
Iwanow (K.), Zuckerbildung in der isolier. Leber 1033.
Sullivan (M. X.), Physiologie des Verdauungstraktes der Elasmobranchier 1033.
Koch (W.), Beziehung der Kreatininausscheidung zum Wechsel der Nahrung 1033.
Brown (O. H.), Anästhetika u. Narkotika 1033.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 12. 21. März.

Apparate.

Aufhäuser, *Aufbewahrung feiner Thermometer.* Feine Thermometer von grofser Länge, wie z. B. die BECKMANNschen, bewahrt man am besten in senkrechter Stellung in einer den Schwimmdocks nachgebildeten Vorrichtung auf: In einem hohen Glascylinder schwimmt auf etwas W. ein Kork von passender Gröfse, der eine kleine Vertiefung zur Aufnahme des Quecksilbergefäfses des Thermometers besitzt. Oben ist der Cylinder mit einem durchbohrten Kork verschlossen, der dem Thermometer als Führung dient. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 266. 15/2.)
HAHN.

T. J. Bryan, *Ein Tropftrichter für die Einführung von Flüssigkeiten unter erhöhtem oder vermindertem Druck.* Die typischste der beschriebenen Formen ist in Fig. 27 abgebildet. Das Rohr *B* wird durch das weitere Rohr *A* geführt und

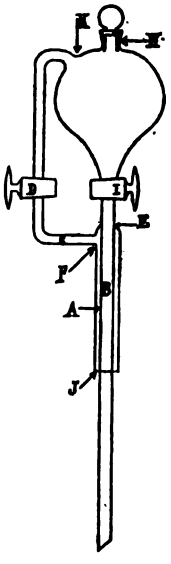


Fig. 27.

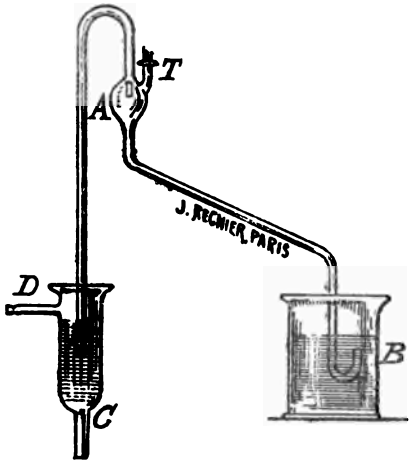


Fig. 28.

ist bei *E* in dieses eingeschmolzen. Das mit einem Glashahn *D* versehene Seitenrohr *C* ist bei *F* in *A* und bei *K* in den oberen Teil des Trichters eingeschmolzen. Der Stopfen des Trichters hat ein Luftloch *H*. Durch einen über das Rohr *A* geführten Kork wird der Trichter mit dem Reaktionsgefäfs verbunden. Sind

Hahn *I* und Luftloch *H* geschlossen, Hahn *D* aber geöffnet, so findet durch die Öffnung *J* und die Rohre *A* und *C* Druckausgleich zwischen dem Reaktionsgefäß und der Oberfläche der im Trichter befindlichen Fl. statt. Wird nun der Hahn *I* geöffnet, so wird durch *B* von unten aus der gleiche Druck auf die Fl. im Trichter ausgeübt, und die Fl. fließt durch *B* unter einem Drucke, der nur von dem spez. Gewichte der Fl., der Höhe der Flüssigkeitssäule und der (nicht in Betracht kommenden) Kapillarität von *B* abhängig ist, und die Schnelligkeit des Ausfließens kann durch den Hahn *I* reguliert werden. Werden *D* und *I* geschlossen und der Stopfen entfernt, so kann neue Fl. in den Trichter eingefüllt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 80—84. Jan. [23/10. 1905.] Urbana. Ill. Univ. of Illinois.)

ALEXANDER.

A. Villiers, *Ein Apparat für konstantes Niveau.* Der Bau des App. ist aus Fig. 28 ersichtlich. Der Zuflußschenkel wird entweder in ein Rohr *CD*, das konstanten Wasserzulauf hat, eingetaucht oder in den unteren Tubus einer MARIOTTEschen Flasche eingeführt. Der Kork *T* wird geöffnet, wenn der Zulauf unterbrochen und das Rohr *AB* ausgespült werden soll. (Ann. Chim. anal. appl. **11**. 54 bis 56. 15/2.)

WOY.

Richard Seligman, *Beschaffung von destilliertem Wasser für Fabriklaboratorien.* In Laboratorien, in denen viel Ndd. auszuwaschen sind, und denen Dampf zur Verfügung steht, empfiehlt es sich, statt das dest. W. in Spritzflaschen abzufüllen, durch Hochstellung der Kondensationsanlage das W. aus den Flaschen direkt zu entnehmen. In Fig. 29 ist *A* eine auf den Arbeitstisch *B* selbst montierte Säule, *C* das Dampfaustrittsrohr. Auf der Platte *E* ruht die 5 l fassende Destillierblase. *F—H* ist eine Vorrichtung, um in der Blase ein konstantes Niveau zu halten. Die Dampfzuleitung findet durch *C* und *K—N* statt. *P* ist ein innen verzinntes Kupfergefäß, das mit dest. W. gefüllt wird u. als Kondensator für die Dämpfe in der Schlange *O* dient u. gleichzeitig h. W. liefert. Durch die mit Klemmen versehenen Schläuche *B* wird das W. abgenommen und direkt zur Auswaschung benutzt. *T* ist eine Sammelflasche für das kondensierte

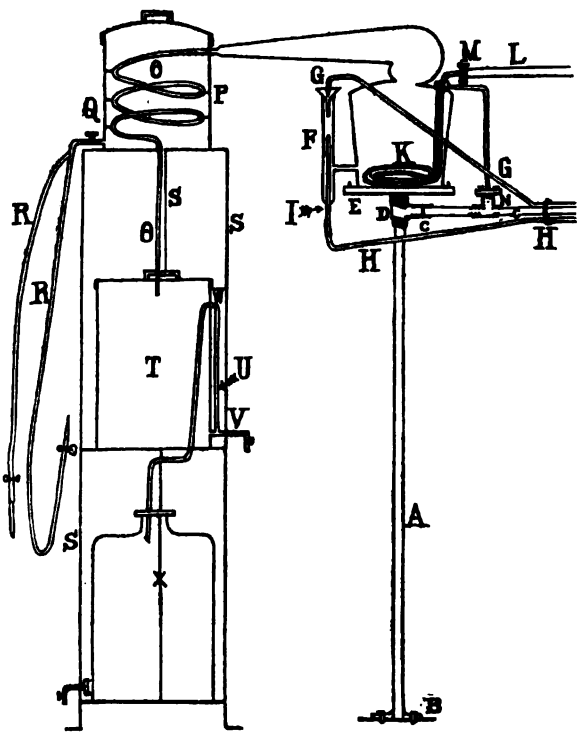


Fig. 29.

dest. W., das durch U—W in die unterste Flasche überhebern kann oder bei V entnommen wird. S ist ein eiserner Dreifufs, der die Flaschen trägt. Zu Beginn der Arbeit entleert man die untere Flasche X in das Gefäfs P. (Chem. News **93**. 26 bis 27. 19/1.) WOY.

R. Escales, *Probenitrierapparat.* Der von **Schlegel** angegebene App. besteht aus einem in einem Kühlgefäfs befindlichen Scheidetrichter, durch dessen eingeschliffenen Stopfen ein Tropftrichter (für das Glycerin) u. ein Abzugsrohr geführt sind. Durch ein bis fast zum Boden reichendes Glasrohr wird komprimierte Luft eingeblasen. Die Nitrierungstemperatur (28—30°) kontrolliert man mit einem Thermometer. Der App. eignet sich wahrscheinlich auch zur Best. von Esterifizierungsgeschwindigkeit etc. Zu beziehen von E. GREINER, Stützerbach. (Ztschr. f. ges. Schiefs-Sprengstoffwesen **1**. 23. 15/1.) BLOCH.

H. C. Reed, *Ein Extraktionsapparat für Gerbmaterialien.* Vf. beschreibt den von ihm erfundenen App. in zwei Ausführungsformen. Der neue App., bezüglich dessen Einrichtung auf das Original verwiesen sei, erwies sich dem kupfernen SOXHLETschen Extraktor in den meisten Fällen überlegen. Allgemein gültige Vorschriften über die beste Arbeitsweise lassen sich bei der so grofsen Verschiedenheit der in Betracht kommenden und an Zahl ständig wachsenden Gerbstoffmaterialien kaum geben. (Collegium **1906**. 49—52. 10/2. u. 53—58. 17/2. 1906. [5/12. 1905.] Jahresvers. der Americ. Leather Chemist Association.) ROTH-Breslau.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Petru Bogdan, *Über die Polymerisation von Flüssigkeiten.* Trotz vielfacher Unterss. ist die Frage nach dem Polymerisationsgrade von Fll. noch nicht geklärt. Eine teilweise Polymerisation mufs immer angenommen werden, wenn die reduzierte Zustandsgleichung nach VAN DER WAALS nicht exakt stimmt. Hierbei ergibt sich, dafs alle Fll. mehr oder weniger polymerisiert sind; die Polymerisation beginnt schon in der Nähe der kritischen Temperatur und nimmt bei weiterer Abkühlung ständig zu. Es gibt jedoch bis jetzt noch keine Regel, nach der man das Molekulargewicht einer Fl. genau berechnen könnte. Die bisher aufgestellten Formeln geben nur Anhaltspunkte zur Entscheidung, ob eine Fl. mehr polymerisiert ist als eine andere. Dies gilt auch von der Regel von EÖTVÖS, die immer noch als die brauchbarste zu bezeichnen ist. In der Regel von LONGINESCU (Ann. sc. Jassy **3**. 26; C. **1905**. I. 317) $T = C \cdot d \cdot \sqrt[3]{n}$ (T = Kp., d = Dichte, n = Anzahl der Atome in der Molekel) ist C keine unverselle Konstante, sondern man mufs ihr für verschiedene Verbindungsgruppen verschiedene Zahlenwerte beilegen. Alle vorgeschlagenen Formeln müssen mit der VAN DER WAALSschen Theorie im Einklang stehen. (Ann. sc. Jassy **3**. 223—37. Jan.) SACKUR.

Meyer Wildermann, *Zur Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen. (Antwort an die Herren Nernst und Hausrath.)* (Cf. Ann. der Physik [4] **16**. 410; C. **1905**. I. 849 u. Ann. der Physik [4] **17**. 1018; C. **1905**. II. 1213.) Vf. hält seine Prioritätsreklamation aufrecht und polemisiert gegen die Arbeitsweise von NERNST und ABEGG, die nur die Geschwindigkeit des Eisschmelzens, nicht die der Eisausscheidung gemessen und nur Vermutungen ausgesprochen, keine Theorie gegeben haben. Die Einzelheiten der sehr scharfen Polemik haben kaum Interesse. Vf. empfiehlt die von ihm ausgearbeitete Methode, mit Widerstandsthermometern zu messen. Auch diese genaueste Methode gibt nur auf 0,0001—0,0002° genaue Werte.

Schliefslich spricht Vf. seine Freude darüber aus, dafs NERNST und seine Schüler seine (des Vfs.) Gleichung über die Geschwindigkeit der Auflösung u. Ausscheidung von Salz benutzen (NERNST u. BRUNNER), ohne Vfs. Arbeiten zu erwähnen. Die NERNSTsche Interpretation besteht aus einer Reihe von unwahrscheinlichen Hypothesen! (Ann. der Physik [4] **19**. 432—38. 8/2. 1906. [20/12. 1905.] London. DAVY-FARADAY Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

G. **Moreau**, *Über die Wiedervereinigung der Ionen von Salzdämpfen.* Die durch die Wärme ionisierten Salzdämpfe verhalten sich so, als ob ihre Ionen dieselbe Ladung besitzen wie ein Wasserstoffion bei der Elektrolyse wss. Lsgg. Die Wiedervereinigung der Ionen durch Zusammenstofs erfolgt gemäfs dem Massenwirkungsgesetz nach der Gleichung: $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$. Die Geschwindigkeitskonstante α wurde nach der Methode von TOWNSEND durch Messung der Sättigungsstromes an verschiedenen Stellen einer lange Röhre, durch welche der Dampf mit bekannter Geschwindigkeit hindurchstrich, bei 80 und 15° gemessen. α wächst umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration der wss. Lsg., aus welcher der Dampf erzeugt wird, und zwar wurde dies Gesetz für KJ, KCl, KBr, KNO_3, RbCl und K_2CO_3 bestätigt. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den früher entwickelten Anschauungen über die Beweglichkeit der Ionen von Salzdämpfen (cf. S. 306). Nach der Formel von LANGEVIN kann man das Verhältnis ε der Wiedervereinigung der Ionen zu der Zahl aller Zusammenstöfse, $\varepsilon = \frac{\alpha}{8\pi K}$, berechnen, wenn K die Beweglichkeit bedeutet. K ist früher vom Vf. bestimmt worden. Es ergibt sich für 80° ε im Mittel = 0,61, bei 15° nahe gleich 1. Bei der tieferen Temperatur tritt also bei fast jedem Zusammenstofs der schweren Ionen eine Wiedervereinigung ein, bei 80° jedoch nur in etwa $^3/_5$ aller Fälle. Diese Zahl ε ist gröfser als die entsprechende für Luftionen (0,27) und von derselben Gröfsenordnung wie für Flammengase. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 392—94. [12/2.*].) SACKUR.

Hurmuzescu, *Die spezifische Wirkung des Metalls bei der elektrischen Entladung durch X-Strahlen und durch Sekundärstrahlen. Die Rolle des Metalls bei der Umwandlung der X-Strahlen in Sekundärstrahlen.* Nach früheren Untersuchungen des Vfs. und BENOISTs (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 779. 926) ist die Aussendung der Sekundärstrahlen bei der Absorption von X-Strahlen proportional der D. des betreffenden Metalls. Da spätere Unterss., besonders von SAGNAC, dieses Ergebnis zweifelhaft machen (Optik der Röntgen- und Sekundärstrahlen, Paris 1900), nimmt Vf. diesbezügliche Verss. auf. Zur Messung der Intensität der Strahlen dient ein eigens konstruiertes empfindliches Quadrantelektrometer, dessen Nadel geerdet war, während die festen Sektoren auf ein hohes Potential aufgeladen und mit einer Metallplatte verbunden waren, auf welche die Röntgenstrahlen auffallen. Die Entladungsgeschwindigkeit dieser Platte beim Auftreffen der Strahlen wurde mit dem Chronometer verfolgt. Durch wiederholte Verss. mit derselben Platte kann man sich leicht überzeugen, dafs die Wirksamkeit der Röntgenröhre sich während der ganzen Dauer einer Versuchsserie nicht ändert. Zur Messung der Intensität der Sekundärstrahlen wurden die Röntgenstrahlen zunächst auf eine zweite Platte geworfen, welche mit der oben beschriebenen einen Winkel von 45° bildete. Die Stellung, Dicke und Beschaffenheit dieser beiden Platten wurde variiert und die erhaltenen Resultate graphisch und tabellarisch wiedergegeben. Die Entladung durch X-Strahlen nimmt bei den Metallen in der Reihenfolge Pb, Fe, Ag, Sn, Al ab. Nach ihrer Fähigkeit, Sekundärstrahlen auszusenden, lassen

sich die Metalle in 3 Gruppen einordnen, nämlich 1. die magnetischen Metalle Ni, Cu, Zn, Fe, Co, 2. Pb, Cd, Bi, Ag, und 3. die durchlässigsten, nämlich Al und Mg. Eine teilweise Absorption der X-Strahlen durch irgend welche Metallplatten verändert diese Reihenfolge der Sekundärstrahlung nicht. Dieselbe hat keinen offenkundigen Zusammenhang mit der D. oder dem Atomgewicht. Offenbar hängt das Entstehen der Sekundärstrahlen mit dem Schwingungszustand und der Anzahl der von den X-Strahlen getroffenen Molekeln zusammen. (Ann. sc. Jassy **3**. 258—87. Jan. Phys. Lab. der Univ. Jassy.) SACKUR.

Bernard Brunhes, *Über die Dauer der Aussendung von X-Strahlen und diejenige eines Funkens, welcher in Serie zu der die Strahlen aussendenden Röhre geschaltet ist.* Die Abhandlung von BROCA (S. 891) gibt dem Vf. Gelegenheit, an seine im Jahre 1900 veröffentlichten Verss. zu erinnern (C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 1007), bei welchen er eine Methode benutzte, die der von WHEATSTONE und ARAGO angegebenen ähnlich war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 391—92. [12/2.*].) SACKUR.

Henri Becquerel, *Über einige Eigenschaften der α-Strahlen, die von Radium und den durch Ra-Emanation aktivierten Stoffen ausgesendet werden.* In Bestätigung von Verss. RUTHERFORDs fand Vf., daſs die Ablenkung eines Bündels α-Strahlen im Magnetfelde gröſser wird, wenn die Strahlen vorher eine dünne Al-Schicht passiert haben. Hieraus, wie aus der Tatsache, daſs die Ablenkung in Luft gröſser ist als im Vakuum, hatte RUTHERFORD geschlossen, daſs die Geschwindigkeit der α-Strahlen während ihrer Absorption verlangsamt wird. Zur Prüfung dieser Hypothese hat Vf. die Ablenkung in Luft nach einer schon früher von ihm benutzten und nunmehr verbesserten photographischen Methode gemessen. Im Magnetfelde ergab sich die Bahnkurve sehr genau als eine Parabel, deren Krümmungsradius in einem Intervall von 2 cm wenig oder gar nicht variiert. Die vom Vf. früher ausgesprochene Annahme, daſs die α-Strahlen eine Beschleunigung erfahren, muſs daher als inkorrekt zurückgezogen werden. Eine Dispersion konnte gleichfalls nicht beobachtet werden. Die α-Strahlen des Radiums und der durch die Emanation aktivierten Stoffe verhalten sich völlig gleichwertig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 365—71. [12/2.*].) SACKUR.

Hugo Krüſs, *Die Starklichtphotometrie.* Vf. beschreibt die Mittel zur Starklichtphotometrie, speziell das *Rauchgasphotometer*. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (J. f. Gasbel. **49**. 109—13. 10/2. 137—43. 27/2. Hamburg.) LEIMBACH.

C. Hugh Neilson, *Weiterer Beweis der Ähnlichkeit zwischen Katalyse und Enzymwirkung.* Um die Analogie zwischen Enzymwrkg. und der katalytischen Wrkg. des Platins weiter zu erforschen, untersuchte Vf. den *Einfluſs von Platinschwarz auf Salicin und Amygdalin*. 100 ccm der bei 40—42° gehaltenen, mit einer abgewogenen Menge Platinschwarz versetzten 2 %ig. Glucosidlsg. wurde nach einer gewissen Zeit qualitativ und quantitativ auf Zucker nach der PAVYschen Methode (modifiziert von HAINES) untersucht. Die Verss. mit Salicin und Platinschwarz zeigten, daſs die Spaltung in einer gegebenen Zeit das Maximum erreicht u. nachher nicht proportional der Zeit wächst, da sie in den letzten 24 Stunden geringer ist als in den vorausgehenden. Dies ist wohl auf den hemmenden Einfluſs des Saligenins oder noch wahrscheinlicher auf die aus diesem durch Oxydation entstandene Salicylsäure zurückzuführen. Die Menge des gefundenen Zuckers bei Anwendung von 100 ccm 2 %ig. Glucosidlsg. und 5 g Platin war nach 72, 96 und

120 Stunden 0,041, 0,051, 0,055 g. Die Gröfse der Spaltung war proportional dem angewandten Platin (bei 1 g gefunden 0,015 g Zucker, bei 5 g 0,059 g) während die Konzentration der Lsg., bei Anwendung 1- und 2 %ig. Lsgg., keinen Einfluſs hatte.

Verss. mit MnO_2 statt des Platins führten zu denselben Ergebnissen, nur ist hier die Spaltung nicht so schnell wie bei dem Platin, und die Spaltungsprodd. haben keine so stark hemmende Wrkg. wie bei dem letzteren. Bei den Verss. mit Amygdalin und Platinschwarz konnten, falls die Flaschen unverkorkt blieben und die sonst hemmende HCN teilweise entweichen konnte, geringe Mengen Zuckers nachgewiesen werden. Bei leichter Erwärmung der Lsg. war Benzaldehyd durch den Geruch nachweisbar, während deutlicher Geruch nach HCN niemals konstatiert werden konnte, was teils der geringen, in einer gegebenen Zeit produzierten Menge zuzuschreiben ist, teils davon herrührt, daſs er möglicherweise von dem eigenartigen Geruch des Amygdalin-Platinschwarz-Gemisches verdeckt wird. Der Einfluſs der Konzentration, der Zeit, der Platinmenge war wie bei dem Salicin. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 148—52. 1/1. St. Louis. Physiolog. Abt. der Univ.) ROna.

John Simpson Ford und **John Monteath Guthrie**, *Der Einfluſs gewisser amphoterer Elektrolyte auf amylolytische Einwirkung.* (J. Chem. Soc. London **89**. 76—92. Jan. — C. **1906**. I. 314.) POSNER.

Anorganische Chemie.

Alex. Findlay, *Notiz über die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und anderer Verbindungen mittels der Teslaentladung.* NERNST fand (Z. f. Elektroch. **11**. 710; C. **1905**. II. 1620), daſs bei der Funkenentladung durch ein Gemenge von Wasserdampf und Sauerstoff kein Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden kann, weil offenbar dessen Zers. zu rasch erfolgt. Vf. gelang es dagegen, durch eine Entladung von Teslaströmen durch Luft und Wasserdampf etwas Kondenswasser zu erhalten, welches mit Titansäure eine deutliche Gelbfärbung gab. Ebenso bildet sich bei der TESLAschen Büschelentladung *Salpetersäure* aus Stickstoff und Sauerstoff, *Schwefeltrioxyd* aus Schwefeldioxyd u. Sauerstoff, *Ammoniak* aus Stickstoff und Wasserstoff und *Hydrazin* aus Stickstoff und Ammoniak. (Z. f. Elektroch. **12**. 129. 23/2. [3/2.] Chem. Departement. Univ. Birmingham.) SACKUR.

Thomas Slater Price, *„Caros Sulfomonopersäure“.* (J. Chem. Soc. London **89**. 53—58. Jan. Birmingham. Municipal Technical School. Chem. Department. — C. **1906**. I. 316.) POSNER.

Robert Marc, *Notiz zur Kenntnis der allotropen Formen des Selens.* Die metallische, graue Form des *Selens* besitzt dadurch ein besonderes Interesse, daſs sie es ist, welche bei Belichtung ihre Leitfähigkeit für den elektrischen Strom auſserordentlich stark vermindert. Zur Erklärung dieses Vorganges wurde schon früher von verschiedenen Forschern die Existenz zweier verschieden gut leitender Selenmodifikationen angenommen, die durch Belichtung ineinander übergehen. Der Nachweis für die Existenz einer zweiten metallischen Selenform war aber bisher nicht gelungen. Die vom Vf. mit sorgfältig gereinigtem Selen angestellten Verss. haben nun tatsächlich gezeigt, daſs zwei stark verschiedene Formen des metallischen leitenden Selens existieren. Es zeigte sich, daſs die durch Erhitzen des amorphen Selens zuerst entstehende graue, kristallinische Form (vom Vf. „Form A“ genannt) labil ist; sie geht bei allen Temperaturen, mit meſsbarer Geschwindigkeit ober-

halb 170°, in eine zweite Form, „Form B", über. Dieser Übergang ist von einer positiven Wärmetönung begleitet und thermoelektrisch verfolgbar. Vf. untersuchte den Vorgang ferner durch Leitfähigkeitsbestst. Zu diesem Behufe wurde das kristallisierte Selen fein gepulvert in Pastillen gepreſst, und als Elektroden zwei eben solche Pastillen aus Flockengraphit verwendet; diese wurden an die Selenpastille mittels starker Stahlfedern angepreſst. Die Form A leitet bei Zimmertemperatur den Strom sehr schlecht; ihr spezifischer Widerstand ist ca. $5 \cdot 10^5$ Ohmzentimeter. Beim Erwärmen nimmt die Leitfähigkeit rasch zu und beträgt bei 170° bereits ca. das 20fache des ursprünglichen Betrages. Bei der Umwandlung von Form A in B steigt die Leitfähigkeit weiter auf etwa das 10fache der Leitfähigkeit von A bei 170°; diese Zunahme vollzieht sich aber ziemlich langsam (innerhalb 72 Stunden bei 200°). Die Form B ist aber auch keine bei allen Temperaturen stabile Form des Selens. Kühlte man rasch ab, so nahm die Leitfähigkeit noch zu und wuchs bis zur Zimmertemperatur noch, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung, etwa auf das 3—5fache ihres Wertes für 200°, so daſs die Leitfähigkeit der Form B bei Zimmertemperatur etwa 1000—2000 mal gröſser ist als die der Form A. Die Leitfähigkeit nahm aber bei ruhigem Stehen bei Zimmertemperatur fortgesetst ab. Dementsprechend zeigen die Leitfähigkeitskurven langsamerer Abkühlung unterhalb 100—80° ein Maximum; es handelt sich also um einen unterkühlten Zustand, der langsam dem stabilen Zustand zustrebt. Wo der konstante Wert für Zimmertemperatur lag, dem sich die Leitfähigkeit näherte, war nicht abzusehen. Der konstante Wert für die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur wurde durch Zufall erreicht, als die Pastille zerrieben und wieder gepreſst wurde; dabei sank die Leitfähigkeit auf ca. $^1/_{100}$ ihres Wertes und blieb nun bei konstanter Temperatur konstant; die Umwandlungsgeschwindigkeit der Form B wird also durch Reiben wesentlich erhöht. Vf. suchte nun zu ermitteln, welches denn die stabile Form des Selens sei. Es war anzunehmen, daſs dieses bei höheren Temperaturen, wo die Umwandlungsgeschwindigkeit groſs ist, am ehesten bestimmt werden könnte. Es zeigte sich nun, daſs im Intervall 217—160° ein Gleichgewichtszustand zwischen zwei Modifikationen des Selens als einzige beständige Form besteht. Ob das Gleichgewicht zwischen A und B oder zwischen zwei neuen Formen B_1 und B_2 besteht, ist noch ungewiſs.

Die Formen A und B sind auch äuſserlich verschieden; A ist metallisch grau mit schwach rötlichem Schimmer und rotem Strich, B ist blaugrau; A ist noch ziemlich spröde, pulverisierbar, B ist dehnbar fast wie Metall; die Pastillen von A hielten nur schwach zusammen, nach der Umwandlung in B waren sie metallähnlich, hämmerbar.

Zum Schluſs hebt Vf. eine Reihe von Verschiedenheiten zwischen nicht ganz reinem und reinem Selen hervor. Die einander widersprechenden oder nicht reproduzierbaren Beobachtungen über Selen dürften auf Unreinheit des Versuchsmaterials zurückzuführen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 697—704. 24/2. [3/2.] Leipzig. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) PRAGER.

Oechsner de Coninck und **Chauvenet**, *Über das Selen, das durch organische, reduzierende Mittel entwickelt wird.* Weiſse, selenige S., D. 1,4, mit kristallisierter oder sehr konz. *Ameisensäure* allmählich bis zum Sieden erhitzt, geht unter CO_2-Entw. in rotes u. tiefbraunes Selen über, bei der Erhitzung mit kristallisierter *Oxalsäure* entwickelt sich CO_2 mit wenig CO, es findet teilweise Reduktion statt, u. rotbraunes Selen scheidet sich ab. *Malonsäure* reduziert sd. sehr glatt zu tiefrotbraunem Selen unter Entw. von CO_2. *Brenztraubensäure* reduziert bei wenig erhöhter Temperatur zu rotbraunem Selen. *Bernsteinsäure, Essigsäure* reduzieren nicht. *Glucose*, 2 bis 3 Tle. kons. Lsg. auf 1 Tl. selenige S., fällt nach dem Einengen der Lsg. in der

Kälte ziegelrotes oder hellrotbraunes, pulverförmiges, in reinem CS_2 unl. Selen. *Lävulose* schlägt tief rotbraunes, in CS_2 unl. Selen nieder. *Paraldehyd* reduziert in der Wärme sehr rasch zu tiefbraunem, in CS_2 unl., in k., kons. H_2SO_4 teilweise l. Selen u. wird selbst unter rascher Depolymerisation zu Essigsäure. *Formaldehyd*, auch Trioxymethylen reduziert nur schwach und langsam zu rotbraunem oder tiefrotem, in CS_2 unl. Selen. *Önanthol* liefert in der Wärme braunes, in CS_2 unl. Selen. *Benzaldehyd*, 1,5 Tle. auf 1 Tl. S. in kons. A. gelöst, scheidet beim Sieden allmählich eine sehr kleine Menge rotbraunes Selen ab und bildet Benzoesäure u. Acetaldehyd. (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 601—3. [22/11. 2/12.* 1905.] Montpellier. Inst. de chimie de l'Univ.) LEIMBACH.

H. Giran, *Über die Existenz der Phosphorsulfide.* Nach BOULOUCH (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 165; C. **1902**. II. 559) existiert unterhalb 100° kein Phosphorsulfid als chemische Verb., sondern nur ein eutektisches Gemisch vom F. 9,8°. Vf. hat die P-S-Gemische vorher im Rohr auf ca. 200° erhitzt u. darauf deren FF. bestimmt. Die aus den FF. und dem S-Gehalt der Gemische konstruierte Kurve wies 4 Temperaturmaxima und 4 Minima auf; die ersteren — 167, 296, 272 und 314° — entsprechen den Phosphorsulfiden P_4S_3, P_2S_3, P_2S_5 und PS_5, die letzteren — —40, +46, 230 und 243° — den eutektischen Gemischen P_2S, PS, PS_2 u. PS_5. — Wie aus der Form der Kurve hervorgeht, genügt ein Zusatz von geringen Mengen P oder S zum Sulfid P_4S_3, um dessen F. beträchtlich herabzudrücken. — Das eutektische Gemisch PS_2 ist ohne Zweifel nichts anderes, als das von SEILER & RAMME beschriebene Sulfid P_2S_5. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 398—400. [12/2.*].) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Über das Sieden und die Destillation des Nickels, Eisens, Mangans, Chroms, Molybdäns, Wolframs und Urans.* (Forts. von S. 645.) Die Metalle der Eisengruppe zeigen in ihren Kpp. grofse Verschiedenheiten. Das Mn ist das am leichtesten flüchtige von allen; es destilliert vor dem Kalk. Auf das Mn folgt das Ni, auf dieses das Cr; das Ni scheint ziemlich ruhig zu sd., das Cr destilliert gleichmäfsig unter der Wrkg. eines Stromes von 500 Amp. und 110 Volt. Weit schwieriger geht das Sieden des Fe vor sich; vor dem Kp. tritt eine stürmische Gasentw. ein, da das Metall Gase mit gröfster Leichtigkeit löst. Verwendet man indessen stärkere Ströme, so siedet auch das Fe ruhig, nachdem das anfängliche Schäumen überwunden ist. Das Uran besitzt einen höheren Kp. als das Fe; es destilliert erst nach 5 Minuten langer Einw. eines Stromes von 700 Amp. und 110 Volt. Mo u. W sind noch schwerer zum Sieden zu bringen; beim W gelingt dies erst nach 20 Minuten langem Erhitzen mit einem Strom von 700 Amp. und 110 Volt. — Der durch Kondensation der Metalldämpfe erzeugte kristallinische Nd. besafs in allen Fällen dieselben chemischen Eigenschaften, wie die fein pulverisierten Metalle selbst.

Die Ergebnisse der Verss. waren folgende: Es destillierten von 150 g Ni in 5 Minuten bei 500 Amp. u. 110 Volt 56 g, von 200 g Ni in 9 Minuten 200 g, von 150 g Fe in 5 Minuten bei 500 Amp. und 110 Volt 14 g, von 825 g in 10 Minuten bei 1000 Amp. und 55 Volt 150 g, von 800 g in 20 Minuten bei 1000 Amp. und 110 Volt 400 g, von 150 g Mn in 3 Minuten bei 500 Amp. und 110 Volt 38 g, in 5 Minuten 80 g, von 150 g Cr in 5 Minuten bei 500 Amp. u. 110 Volt 38 g, von 150 g Mo in 10 Minuten bei 700 Amp. und 110 Volt 0 g, in 20 Minuten 56 g, von 150 g W in 20 Minuten bei 800 Amp. u. 110 Volt 25 g, von 150 g U in 5 Minuten bei 500 Amp. und 110 Volt 0 g, bei 700 Amp. und 110 Volt 15 g, von 200 g in 9 Minuten bei 900 Amp. und 110 Volt 200 g. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 425—30. [19/2.*].) DÜSTERBEHN.

A. Coppadoro, *Elektrolyse mit Wechselströmen. I. Elektrolyse von Alkalichloriden.* I. Teil. Vf. rekapituliert die früheren Arbeiten und zeigt, dafs sich die Verhältnisse beim Elektrolysieren mit Wechselstrom viel mannigfaltiger gestalten, als man vermutet hatte. Bei der Elektrolyse von KCl sind nach dem ersten Stromstofs $K^{\cdot}$-, Cl'-, $OH^{\cdot}$- u. ClO'-Ionen in der Lsg. vorhanden, so dafs die B. von ClO_3' ermöglicht wird. Vf. arbeitet mit Wechselstrom von 42 Perioden pro Sekunde. Er verwendet fast ausschliefslich Pt-Elektroden; diese werden stets mehr oder weniger angegriffen. Vf. resumiert: Mit 3-n. Lsgg. von KCl und NaCl beobachtet man bei Versuchstemperaturen zwischen 15 u. 30° keine merkliche Zers. des Elektrolyten, so lange die Stromdichte unter 50 Ampère pro qdm bleibt. Mit höheren Stromstärken erhält man eine mäfsig grofse Menge Hypochlorit. Das Gas besteht nur aus Wasserstoff; erst nach einiger Zeit entwickelt sich etwas Sauerstoff, Chlor nur im ersten Moment eine Spur, später gar nicht mehr. In einigen Fällen beobachtet man, nachdem der Strom eine Weile gegangen ist, etwas Chlorat. Die Elektroden werden angegriffen und zum Teil gel. In KCl-Lsgg. setzt sich Platinmohr und K_2PtCl_6, in NaCl-Lsgg. reines Platinmohr ab. Wenn die Stromdichten nicht zu hoch sind, platinieren sich die Elektroden und entwickeln, wenn die Platinierung vollständig ist, kein Gas mehr; zugleich hört der Hypochloritgehalt auf zu steigen. Das Platinmohr zerstört das Hypochlorit und bildet Chlorid und Sauerstoff. Die Potentialdifferenz an den Elektroden sinkt merklich, weil die Platinierung die Polarisation verringert. Mit Graphitelektroden mufs man bis zu einer Stromdichte über 1000 Amp. pro qdm gehen, um eine merkliche Hypochloritbildung zu erzielen. Auch diese Elektroden werden merklich zerstört. (Gaz. chim. ital. **35**. II. 604—28. 5/2. 1906. [Juni 1905.] Mailand. Elektrochem. Inst. Kgl. Polytechn.) W. A. Roth-Berlin.

Rud. Wegscheider, *Über die Dichten von Soda- und Ätznatronlösungen.* II. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie **26**. 694; C. **1905**. II. 385.) In der ersten Mitteilung hatte Vf. Interpolationsformeln berechnet mit der Annahme, dafs alle in den Lungeschen Tabellen aufgenommenen DD. sich auf die D. des W. bei 4° bezogen. Da diese Annahme sich als unzutreffend erwiesen hat, sind die Berechnungen unter Anwendung der notwendigen Korrektur wiederholt worden. Die Unsicherheit der berechneten Zahlen erstreckt sich bei niederen Temperaturen nicht bis auf die dritte Decimale u. bei hohen auf diese. Bei Berechnung von Formel XIV. hatte sich ein Rechenfehler eingeschlichen, der ebenfalls beseitigt ist. Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie früher.

Sodalsgg. Bei der Berechnung der DD. verd. Lsgg. wurden Formeln und Verss. von Bremer neben solchen von Lunge benutzt. Die korrigierten Interpolationsformeln sind nun folgende:

$$D_{s_0} = 0{,}9957 + 0{,}0099750\,P + 0{,}00004071\,P^2$$
$$D_{s_0} = 0{,}9957 + 0{,}051977\,N_{s_0} - 0{,}0010056\,N_{s_0}^2$$
$$D_{s_0} = 0{,}9833 + 0{,}0096828\,P + 0{,}00004298\,P^2$$
$$D_{s_0} = 0{,}9833 + 0{,}051255\,N_{s_0} - 0{,}0009487\,N_{s_0}^2$$
$$D_{s_0} = 0{,}9719 + 0{,}0095523\,P + 0{,}00004362\,P^2$$
$$D_{s_0} = 0{,}9719 + 0{,}051134\,N_{s_0} - 0{,}0009295\,N_{s_0}^2.$$

Daraus folgen die allgemeinen Formeln:

$$1.\quad D_t = D_w^t + (0{,}0103829 - 0{,}0^4 15527\,t + 0{,}0^7 648\,t^2)\,P + (0{,}0^4 3689 + 0{,}0^6 1534\,t - 0{,}0^9 865\,t^2)\,P^2$$

$$2.\quad D_t = D_w^t + (0{,}053348 - 0{,}0^4 5650\,t + 0{,}0^6 3603\,t^2)\,N_t - (0{,}0010962 - 0{,}0^5 3583\,t + 0{,}0^7 18773\,t^2)\,N_t^2.$$

In Tabellen des Originals sind die nach diesen Formeln berechneten Zahlen

mit den von mehreren Forschern gefundenen in Vergleich gestellt. Ebenso wurde wie früher die Ausdehnung von (5 und 15 %ig.) Sodalsgg. berechnet.

Die Formeln 1 u. 2 stellen die DD. der Sodalsg. zwischen 16—90° und mindestens zum Teil auch noch bis 100° mit einem Fehler von 0,001 dar, abwärts bis 10° und aufwärts bis 100° mit einem Fehler von 0,002. Bei tieferen Temperaturen wird der Fehler größer und erreicht bei 0° 0,004. Bringt man die eingangs erwähnte Korrektur an, so erweist sich LUNGES Tabelle über die Änderung der D. mit der Temperatur viel genauer als früher angegeben wurde. Die Differenzen zwischen den berechneten Werten u. denen der Tabelle übersteigen nicht wesentlich die möglichen Fehler der Tabelle.

DD. der Ätznatronlsgg. Die frühere Tabelle XIV ist zu ersetzen durch:

$$3.\quad D_t = D_{15}^{t} + (0{,}0116027 - 0{,}0^{4}25111\,t + 0{,}0^{5}10222\,t^2)\,P - (0{,}0^{4}10817 - 0{,}0^{6}36748\,t + 0{,}0^{8}2034\,t^2)\,P^2.$$

Da diese Formel die vorläufig zuverlässigsten Beobachtungen besser darstellt als LUNGES Tabelle, so wird sie dieser zunächst vorzuziehen sein. Die Formeln für die DD. gemischter Lsgg. von NaOH und Na_2CO_3 mußten ebenfalls neu berechnet werden. Die im früheren Referat nicht erwähnten Formeln XV u. XVI sind zu ersetzen durch:

$$4.\quad D_{00} = 0{,}9833 + 0{,}051255\,N'_{00} - 0{,}0^{3}9487\,N'^{2}_{00} + 0{,}04099\,N''_{00} - 0{,}0^{3}8730\,N''^{2}_{00} - 0{,}0020069\,N'_{00}\,N''_{00}$$

$$5.\quad D_{00} = 0{,}9833 + 0{,}0096828\,P' + 0{,}0^{4}4298\,P'^{2} + 0{,}010464\,P'' + 0{,}0^{4}1050\,P''^{2} + 0{,}0^{4}4040\,P'\,P''.$$

Entsprechende Änderungen erfuhren auch die früheren Formeln für die Temperatur 80° und diejenigen, welche für beliebige Temperaturen Gültigkeit haben. Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist bei den neuen Formeln besser als bei den früheren, doch werden die Abweichungen die Versuchsfehler immerhin übersteigen. (Monatshefte f. Chemie **27**. 13—30. 30/1. 1906. [7/12. 1905.] Wien. I. Chem. Lab. d. k. k. Univ.) MEUSSER.

Gunts und **Roederer**, *Über die Darstellung und Eigenschaften des Strontiums.* Das durch Zers. des Hydrürs im Vakuum bei 1000° gewonnene reine Strontium (vgl. S. 320) ist kristallinisch, silberweiß, wird aber an der Luft fast augenblicklich matt; F. gegen 800°, verflüchtigt sich bei wesentlich höherer Temperatur. Wird von trocknem Bzl. und PAe. nicht angegriffen, von absol. A. dagegen unter Entw. von H leicht gel. W. wird durch das Metall ebenfalls zers. CO_2 greift das Sr in der Kälte nicht an; bei Rotglut erfolgt dagegen Absorption des Gases unter B. von Carbid und SrO. Die Rk.: Sr fest + nHCl verd. = $SrCl_2$ gel. + H_2 entwickelt 128,0 Kal., während THOMSEN bei einem unreinen Sr nur +117,05 Kal. gefunden hat. Es sind also alle Bildungswärmen der Strontiumverbb. aus den Elementen um 11 Kal. zu erhöhen. Die Oxydationswärme des Sr: Sr fest + O Gas = SrO fest ergibt sich zu +141,2 Kal.; sie befindet sich also in der Mitte zwischen der Oxydationswärme des Ca, +151,9, und der des Ba, +133,4 Kal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 400—1. [12/2.*].) DÜSTERBEHN.

Albert Colson, *Über die Konstitution der Chromsulfate.* Reduziert man eine k. Chromsäurelsg. mit SO_2, und trocknet man die entstehende Verb. im Vakuum, so erhält man das Salz $Cr_2(SO_4)_3 + 7{,}5\,H_2O$. Es enthält zwei „versteckte" SO_4-Gruppen und wandelt sich in ein türkisblaues Salz, $Cr_2(SO_4)_3 + 10\,H_2O$, um, das nur noch eine versteckte SO_4-Gruppe enthält (S. 217). Diese beiden Salze sind Zwischenstadien zwischen dem gewöhnlichen violetten Sulfat u. einem unbekannten, dessen

Schwefelsäure gar nicht mehr durch $BaCl_2$ gefällt werden kann. Seine Existenz ist jedoch wahrscheinlich; denn reduziert man kons. Chromsäure bei 4° u. dampft im Vakuum zur Trockene ein, so restiert ein Salz $Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. Löst man es rasch in W. auf und fällt mit $BaCl_2$, so wird nur eine Wärmemenge frei, welche die B. von weniger als 0,4 Mol. $BaSO_4$ entspricht. Läfst man die frisch bereitete Lsg. stehen, so wächst die Menge der fällbaren Schwefelsäure; gleichzeitig tritt eine Kontraktion ein. Mithin findet bei der Abspaltung der fest gebundenen Schwefelsäure eine Aufnahme von W. in die Molekel statt. Den 4 Chromsulfaten kommen daher die Formeln $Cr_2(SO_4)_3$, bezw. mit 1, 2, $3H_2O$ zu. Wenn eine SO_4-Gruppe in die abspaltbare Form übergeht, so treten für sie die beiden einwertigen Gruppen SO_4H u. OH in die Molekeln ein. Demnach müfste es saure Sulfate $Cr_2(SO_4H)_4(OH)_2$ und $Cr_2(SO_4H)_6$ geben, deren Schwefelsäure vollständig durch $BaCl_2$ gefällt wird. Diese Körper scheinen sich tatsächlich bei der Reduktion von Chromsäure bei Ggw. von H_2SO_4 zu bilden, u. es wurde ein grünes Salz von der Formel $Cr_2(SO_4H)_4(OH)_2 + 10H_2O$ dargestellt, welches in seinen Eigenschaften von der Chromoschwefelsäure Recoura's abweicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 402—4. [12/2.*].) Sackur.

Binet du Jassonneix, *Reduktion der Manganoxyde durch Bor im elektrischen Ofen und Darstellung des Manganborids MnB.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1905**. I. 335.) Nachzutragen ist folgendes: Sobald sich der Borgehalt der Schmelze über 20 % erhebt, werden die MM. schwerer schmelzbar u. nehmen aus dem Tiegel Kohlenstoff in Form von kristallinischem Kohlenstoffborid auf. Über 28 % läfst sich der Borgehalt einer Schmelze nicht erhöhen. Schmelzen, welche weniger als 15—16 % Bor enthalten, sind in k. verd. HCl oder H_2SO_4 völlig l., diejenigen mit höherem Borgehalt lassen dabei einen Rückstand ungel. zurück, der aus dem Manganborid MnB_2 besteht u. nur durch kons. HCl oder H_2SO_4 langsam angegriffen wird. HNO_3 löst die ersteren Schmelzen völlig, die letzteren unter Zurücklassung von Kohlenstoffborid. Enthält die Schmelze mehr als 15 % Bor, so führt die Einw. von Chlor zu einem Gemisch von MnB und MnB_2.

Bei der Reduktion der Manganoxyde durch Al in Ggw. von Bor oder Borsäure hat Vf. stets sehr komplexe Schmelzen erhalten, die Al und Aluminiumborid, AlB_2 enthielten; vgl. Wedekind und Fetzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1228; C. **1905**. I. 1213. Letzteres Borid, gegen HCl beständige, blättchenförmige Kristalle, bildet sich ebenfalls neben einer Al-Mn-Legierung, wenn man eine borhaltige Manganschmelze mit Al über den F. des letzteren erhitzt. — Wedekind hielt den Spuren von Bor oder Borchlorid mit sich führenden H, welcher sich bei der Auflösung der borhaltigen Schmelzen oder der Manganboride bildet, für Borwasserstoff. Er schlägt vor, bei der von Ramsay und Hatfield beschriebenen Rk. (Proceedings Chem. Soc. **17**. 152; C. **1901**. II. 164), das Magnesiumborid durch die Manganboride zu ersetzen, was nach den Erfahrungen des Vfs. nicht angängig ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 102—6. 20/2. Sorbonne. Lab. von Moissan.) Düsterbehn.

G. Van Dijk, *Das elektrochemische Äquivalent des Silbers.* (Cf. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **9**. 442; **10**. 227; C. **1905**. I. 664; II. 1015.) Die alten Unterss. von Kunst u. Van Dijk (Ann. der Physik [4] **14**. 659; C. **1904**. II. 584) werden rekapituliert (Ag = 0,0111823 ± 0,0000004). Die Anode ist mit von einer Soxhletschen Hülse (Schleicher u. Schüll) umgeben. Mit einer Pukalschen Zelle um die Anode erhält Vf. im Durchschnitt um 0,023 % Ag weniger. Bringt man die Anode in ein Becherglas, das mittels eines Hebers mit dem Pt-Tiegel kommuniziert, so ist der Ag-Nd. 0,007 % gröfser als im Zellvoltameter. Kahles Angabe, dafs h. W. etwas Ag löst, wird bestätigt; der Verlust ist aber minimal. Schlägt man Ag auf dem alten Ag-Nd. nieder, so enthält der neue Nd. etwas Lsg.,

die aber beim Erhitzen auf 500° entweicht. Aus den zuverlässigen Verss. mit dem Zellvoltameter folgt als Äquivalent 0,011180. Unterfängt man die Anode durch ein Glasschälchen, so ist der Nd. um ca. 0,03% leichter als im Hülsvoltameter u. um ca. 0,014% leichter als im Zellvoltameter. Vf. vergleicht seine nach verschiedenen Methoden gefundenen Zahlen mit den entsprechenden Werten früherer Forscher. Der Einfluß von Filterpapier u. von Verunreinigungen des $AgNO_3$ wird diskutiert. Die Korrektur beträgt höchstens 0,03%. Vf. schätzt die Korrekturen, die an alten Messungen von RAYLEIGH u. SIDGWICK, KOHLRAUSCH etc. anzubringen sind. Das Resultat ist **0,011180**. (Ann. der Physik [4] **19**. 249—88. 8/2. 1906. [15/12. 1905.] Groningen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

F. Giesel, *Über β-Polonium*. Die aus Wismutsalzen der Pechblende erhaltenen, α-Strahlen aussendenden Substanzen: das Polonium von CURIE, das α-Polonium von GIESEL u. das Radiotellur von MARCKWALD sind als identisch zu betrachten. — Für die β-Strahlen aussendende Substanz, „β-Polonium", wurden die Zerfallskonstanten durch Beobachtung des Abfalls der Strahlung im ELSTER-GEITELschen App. bestimmt. Setzt man Intensität der Strahlung $I = I_0 e^{-\alpha t}$, so erhält man, wenn t in Tagen gemessen wird, für die Abklingungskonstante α: 0,1128; hieraus berechnet sich die Halbierungskonstante zu 6,14 u. die mittlere Lebensdauer eines β-Strahlen liefernden Atoms zu 8,86 Tagen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 780—82. 24/2. [13/2.].) SCHMIDT.

F. Weigand, *Essigsaure Golddoppelsalze. Kristallisiertes Aurylhydroxydbarium*. Beim Behandeln der durch Fällen von $AuCl_3$-Lagg. mit $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ u. $Ca(OH)_2$ dargestellten *Erdalkaligoldoxydverbb.*, sowie der analogen Mg-, Pb- und Zn-Verbb. in noch feuchtem Zustand mit sd. Eg. erhält man schwach hellgrüne Lagg., aus denen sich beim Erkalten glänzende Kristalle ausscheiden. $Ba(C_2H_3O_2)_2 \cdot Au_2(C_2H_3O_2)_3$; monoklin. — $Sr(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Au(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$; monoklin. — $Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Au(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$; monoklin. — $Mg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Au(C_2H_3O_2)_3 + 4H_2O$. — $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2Au(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$; monoklin. — Die Verbb. lösen sich in W. mit neutraler Rk.; unl. in organischen Lösungsmitteln. Die wss. Lagg. zers. sich nach mehrstündigem Stehen. Wegen ihrer Luftbeständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur eignen sich die Verbb. zur Best. des *Atomgewichts des Au*. — Bei der Fällung des Goldoxydbaryts entstehen nach dem Absaugen im Filtrat kleine, gelbgrüne Kristalle; *Aurylhydroxydbarium*, $Ba\langle^{O—AuO}_{O—AuO} + 5H_2O$; wl. in W. mit stark alkal. Rk. (Z. f. angew. Ch. **19**. 139—40. 26/1. 1906. [28/12. 1905.] Frankfurt a/M. Lab. d. Versuchsstat. d. deutschen Gold- u. Silberscheideanst. vorm. RÖSSLER.) BLOCH.

W. Reinders, *Das chemische Gleichgewicht zwischen Silberamalgamen und einer Lösung von Silber- und Quecksilbernitrat*. Eine gemischte Lag. zweier Metallsalze kann im Gleichgewicht sein mit den beiden Metallen oder ihren Legierungen. Ist die Totalkonzentration der Salze in der Lag. konstant, so sind für das vollständige Gleichgewicht nur 3 Phasen nötig. Verbinden sich die beiden Metalle nicht, so ist nur eine Lösung mit beiden Metallen zugleich stabil. Liegt eine chemische Verbindung der beiden Metalle vor, so zeigt die Potentialdifferenz ein Minimum bei der Lösung, in der das Verhältnis der Ionenkonzentrationen gleich dem Verhältnis der Atome in der Verb. ist. Ein solches Minimum ist bisher noch nicht beobachtet worden. Vf. arbeitet bei 25° mit einer Lag., deren Totalkonzentration ca. 0,349 g-Mol. pro 1 ist (beiden Lagg. werden 0,2 g-Mol. HNO_3 pro 1 zugesetzt, die aber sekundäre Rkk. hervorrufen). Lag. und Metall, die nach langem Schütteln miteinander im Gleichgewichte stehen, werden analysiert u. die EMK. gegen $HgNO_3/Hg$

bestimmt. Vf. findet in 0,2-n. HNO_3-Lsg. in guter Übereinstimmung mit früheren Forschern, daſs in der mit Hg im Gleichgewicht stehenden Lsg. das Verhältnis von Merkuro: Merkurisalz 206:1 ist. Setzt man $AgNO_3$ zu, so scheidet sich Ag aus, bis das feste Amalgam Ag_2Hg_4 abgeschieden ist. Wenn alles fl. Amalgam verschwunden ist, kann der $AgNO_3$-Gehalt der Lsg. wieder steigen. Die Verb. Ag_2Hg_4 ist im Gleichgewicht mit Lsgg., in denen 2,5—18% der gel. Salze $AgNO_3$ ist. Mit an $AgNO_3$ ärmeren Lsgg. koexistieren fl. Amalgam (0—0,076% Ag. Mit $AgNO_3$-reicheren Lsgg. entsteht ein silberreicheres Amalgam (Ag_3Hg_2 ?), das aber stets Ag_2Hg_4 einschlieſst. Dies zweite Amalgam ist mit Lsgg. im Gleichgewicht, die ca. 18—40% $AgNO_3$ enthalten. Auch das dritte Amalgam (Ag_2H ?) ist wegen der Deckschichtenbildung nicht rein darzustellen. Mit ihm stehen Lsgg. im Gleichgewicht, deren Salze zu 40 bis fast 100% aus $AgNO_3$ bestehen. Als letzte feste Phase folgen dann feste Lsgg. von Hg in Ag (ca. 2% Hg gel.) und reines Ag. In den entsprechenden Lsgg. ist kein Hg mehr nachzuweisen. Besteht der Bodenkörper aus dem flüssigen Amalgam mit 0,076% Ag und der festen Verbindung Ag_2Hg_4 und enthält die Lösung 2,5% $AgNO_3$, so ist die EMK. —0,4 Millivolt; das Amalgam ist also Lösungselektrode. Der Verb Ag_2Hg_4 entspricht die EMK. +21 Millivolt, der Verb. Ag_3Hg_2 die EMK. 42 Millivolt; der Verb. Ag_2Hg scheint das Maximum von 56 Millivolt zu entsprechen. Da das Verhältnis Ag:Hg in Lsg. und Verb. fast das gleiche ist, folgt daraus, daſs $AgNO_3$ und $HgNO_3$ fast gleich stark dissociiert sind. (Z. f. physik. Ch. **54**. 609—27. 17/2. 1906. [Aug. 1905.] Breda.)

W. A. Roth-Berlin.

Organische Chemie.

Louis Henry, *Beobachtungen über die „Alkohol"-Funktion.* In der Alkoholgruppe kann man besonders 2 Typen unterscheiden, die KOH-ähnlichen und die HOH-ähnlichen. Die ersten sind die sog. tertiären „Alkohole" (vgl. S. 541), zu der zweiten Art gehören die primären und sekundären Alkohole. C_2H_6O vereinigt sich mit HCl u. HBr unter fast derselben Wärmeentw. wie das W., die kristallinischen Verbb. von HCl und HBr mit Äthylen- und Trimethylenglykol sind analog den HCl- und HBr-Hydraten. Dem gegenüber verdient Erwähnung, daſs der sekundär-tertiäre A. Äthylentrimethylglykol keine Analogie zeigt. Mit der Absorption der Halogenwasserstoffsäuren werden die primären und sekundären Alkohole oft sogar beträchtlich dichter und zäher, sind sie gesättigt, so lassen sie sich nur unter Wärmezufuhr esterifizieren. Ebenso wie HCl und HBr bildet auch Acetylchlorid ein charakteristisches Reagens zur Unterscheidung von primären und sekundären Alkoholen einerseits, tertiären andererseits; die ersteren gehen unter HCl-Entw. in Acetate über, die letzteren bilden Chloride u. machen Essigsäure frei. So entsteht aus dem *Pinakolinalkohol*, $C_6H_{13}OH$, das *Acetat*, $C_6H_{13}OCO \cdot CH_3$, als eine stark riechende Fl., Kp_{757}. 143°, während aus dem tertiären Isomeren, dem Dimethylisopropylcarbinol (Kp. 116—117°), ein HCl-Äther, Kp. 110—111°, entsteht. Das *Dimethylisopropylcarbinol* gewinnt man mit 83% Ausbeute bei der Einw. von Methyl-Mg-Bromid auf Methylisobutyrat.

Der tertiäre Alkohol verhält sich auch gegen HCl anders als der Pinakolinalkohol und bildet sowohl mit gasförmiger als auch mit 40%iger wss. HCl den bei 110—111° sd. HCl-Ester. Vf. findet die Bestätigung der von ihm ausgesprochenen Gesetzmäſsigkeiten auch bei Behandlung von Alkoholgemischen mit HCl. (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 537—54. [2/12.* 1905.].) Leimbach.

P. Freundler und **E. Damond**, *Darstellung des racemischen Isoamylalkohols.*

(Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe S. 130.) Nachzutragen ist folgendes. Kp_{749}. des reinen *racemischen Isoamylalkohols* 128°. *Saures m-Nitrophtalat*, $C_{12}H_{13}O_6N$, gelblich-weifse Prismen aus Bzl., F. 117°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 106—11. 20/2. Paris. Inst. f. angew. Chem. d. Fakultät d. Wiss.) DÜSTERB.

F. V. Daels, *Untersuchung über die Reduktion von Isodypnopinakolin-α.* Bei der Reduktion von 10 g Isodypnopinakolin durch 8-stdg. Erhitzen mit 5 g Zn und 460 g 70%ig. Essigsäure entstehen ca. 30% einer bei 184° schm. Verb., bis zu 12% kleine rhombische Tafeln, F. 178°, und aufserdem gelang es Vf., 0,8% kurze Nädelchen, F. 156°, zu isolieren. Das *Hauptprod. der Rk.*, $C_{32}H_{32}O$, l. in 10 Tln. k., in 3 Tln. sd. Essigsäure, in A. bei 64° zu 8%, k. zu 2—3%, in sd. Bzl. zu 15—16%; ll. in Acetylchlorid reagiert es damit in keiner Weise. Auch Benzoylchlorid bleibt ohne Wrkg. Im Rohr auf 150° erhitzt, verkohlt es fast vollständig. Nordhäuser H_2SO_4 löst es leicht in der Kälte, sehr rasch in der Wärme zu blutroter Lsg. mit grüner Fluoreszenz. NH_3 liefert in der H_2SO_4-Lsg. keinen Nd. Beim Eindampfen der Lsg. nach Ausfällung aller freien H_2SO_4 beobachtet man den Geruch nach Benzaldehyd. Mit Eg. 8 Tage erhitzt, verliert es kein W., gegen Chromsäure, HNO_3 u. H_2SO_4 mit Bichromat ist es sehr wiederstandsfähig. Den Sonnenstrahlen ausgesetzt, verharzt es und entwickelt einen benzaldehydähnlichen Geruch. Bei der Dest. gewinnt man eine Fraktion, 100—210°, 0,30 g einer flüchtigen Fl., vielleicht identisch mit dem einen Prod. der Dest. von Dypnon, 6,90 g Kp. 210—260° enthalten aufser Benzaldehyd 5 g nicht umgewandeltes Prod., in den 1,40 g über 260° sd. Anteilen sind 0,70 g Triphenylbenzin. Mit sehr verd. Pottasche entsteht ein neues Isomeres, in einer HCl-Essigsäurelsg. wird W. abgespalten unter B. eines KW-stoffes, $C_{32}H_{30}$, F. 180°. Das *neue Isomere*, $C_{32}H_{32}O$, kristallisiert in dickeren, längeren, aber weniger weifsen Nadeln als das erste Prod., schm. bei 162°, ist l. in 4 Tln. sd. Bzl., wl. in A. und sd. Essigsäure. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind wirkungslos. Gegen HCl-Essigsäurelsg., ebenso Acetylchlorid und beim Erhitzen verhält es sich ebenso wie sein Isomeres. Der *KW-stoff*, $C_{32}H_{30}$, F. 180°, ist l. in 3 Tln. sd. Benzin, in 100 Tln. sd. A., zu 3,5% in Essigsäure. Behandlung mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. bringt keine Veränderung hervor. In der Hauptsache destilliert er unzersetzt.

Das *zweite Prod.* der Reduktion von Isodypnopinakolin, ebenfalls $C_{32}H_{32}O$, F. 178°, dessen Ausbeute auf 15% gesteigert werden konnte, wenn man 85%ig. Essigsäure verwendete, ist l. zu 12—13% in sd. Essigsäure, in 20 Tln. sd. A. Beim Erhitzen verhält es sich wie die andere Verb., $C_{32}H_{30}O$. (Bull. Acad. roy. Belgique **1905**. 585—601. [2/12.* 1905.] Lab. de recherches chim. de l'Univ. de Gand.) LEIMBACH.

W. Tschelinzew, *Über eine neue Reihe von Ätherkomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen.* Von *Doppelverbb. des Magnesiumjodids mit Diäthyläther* kannte man bisher nur den Komplex $MgJ_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ mit Sicherheit, da ABBEGG und STAPLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3259; C. **1905**. II. 1523) die von ihnen angenommene Formel $MgJ_2 \cdot 1(C_2H_5)_2O$ nicht durch Analysen gestützt haben; wie Vf. nun feststellte, gibt es aber auch eine MgJ_2-Doppelverb. der Zus. $MgJ_2 \cdot 4(C_2H_5)_2O$. — Unter Berücksichtigung der offenkundigen Analogie zwischen den Ätherkomplexen der Mg-Dihalogenide und der Alkylmagnesiumhalogenide kam Vf. hierdurch zu der Ansicht, dafs neben den bisher bekannten GRIGNARD-BLAISEschen Doppelverbb. $R \cdot MgHlg \cdot 1(C_2H_5)_2O$ auch solche mit 2 Mol. Ä. existieren sollten. Dies ist tatsächlich der Fall. — Durch quantitative Verss. mit den schwerer flüchtigen Alkylhalogeniden *n-Propyljodid* und *i-Amyljodid* konnte er analytisch beweisen, dafs bei der Einw. von Mg auf diese Jodide in überschüssigem Ä. und dem Abdest. des

Solvens bei höchstens 60° Verbb. der Formel $Alk \cdot MgJ \cdot 2(C_2H_5)_2O$ gewonnen werden. — Auch die thermochemische Unters. bestätigte, wie Vf. in Berichtigung seiner vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3664; C. **1905**. II. 1719) veröffentlichten Resultate mitteilt, dieses Ergebnis: Läßt man Ä. auf eine „individuelle" Alkylmagnesiumverb., Alk·Mg·Hlg, reagieren, so werden nur die beiden ersten Moleküle unter Wärmeentw. aufgenommen. — Die bisher bekannten ätherhaltigen Alkylmagnesiumverbb. mit 1 Mol. Ä. dürften Oxoniumsalze der Formel I. oder II. sein, während

I. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O^{IV}\!\!<\!\!\begin{matrix} R \\ Mg \cdot Hlg \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O^{IV}\!\!<\!\!\begin{matrix} Mg \cdot R \\ Hlg \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Mg \cdot R \\ J^{III} : O \end{matrix}\!\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$

in den Komplexen mit 2 Mol. Ä. (Formel III.) neben einem vierwertigen O-Atom noch ein dreiwertiges J-Atom anzunehmen sein wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 773—79. 24/2. [10/1.] Moskau. Chem. Lab. d. Univ.) STELZNER.

A. Courtot, *Über die Dehydratation der β-Alkyloxypivalinsäureester. I.* (Vgl. BLAISE und COURTOT, S. 22.) Zur Darst. des Methyloxypivalinsäureäthylesters werden 30 g Äthanal in Ggw. von 40 g Zink und 100 g trocknem Bzl. mit 100 g Bromisobuttersäureäthylester kondensiert; neben dem etwas verunreinigten Methyloxypivalinsäureester, Kp_{30}. 96—100°, entstehen als Nebenprodd. *Propenyloxypivalinsäureäthylester*, $C_{10}H_{18}O_3 = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, farblose, etwas dickliche Fl., Kp_{12}. 112°, und Pentamethylglutarsäurediäthylester (?), Kp_{12}. 175°. — *Methyloxypivalinsäure*, $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, durch Verseifen des unreinen Esters mittels alkoh. Kalilauge, sehr hygroskopische Kristalle, F. 31°, Kp_{15}. 148°. — Benzylaminsalz, $C_6H_{13}O_3 \cdot C_7H_9N$, durch mehrstündiges Erhitzen der Komponenten im Ölbade auf 180°, weiße Nadeln aus A., F. 71°, l. in A., unl. in Ä. — *Methyloxypivalinsäureäthylester*, $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, durch Esterifizierung der reinen S., zähe Fl., Kp_{12}. 91°. — *Methylacetoxypivalinsäure*, $C_8H_{14}O_4$, aus der freien S. u. Acetylchlorid, große Kristalle aus PAe., F. 58°, Kp_{12}. 147°. — *Methylacetoxypivalinsäureäthylester*, $C_{10}H_{18}O_4$, zähe Fl., Kp_{24}. 110°. — *Phenylurethan der Methyloxypivalinsäure*, $C_{12}H_{15}O_4N$, harte Kristalle aus Ä. + PAe., F. 129°. — *Phenylurethan des Methyloxypivalinsäureäthylesters*, $C_{15}H_{21}O_4N$, weiße Nadeln aus Ä. + PAe., F. 86°. — *Methyljodpivalinsäure*, $C_6H_{11}O_2J = CH_3 \cdot CHJ \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, durch 6stündiges Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. S. u. 5 Mol. rauchender HJ und etwas rotem P, kleine Kristalle aus PAe., F. 44°.

Dimethylvinylessigsäureäthylester, $C_8H_{14}O_2 = CH_2 : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_2H_5$, durch Einw. von 25 g P_2O_5 auf ein Gemisch von 50 g Methyloxypivalinsäureester u. 50 g Bzl., Kp. 140—143°; rein durch Esterifizierung der freien Säure mittels Alkohol in Gegenwart von H_2SO_4, farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, Kp. 141—142° Ausbeute 70—75 %. — *Dimethylvinylessigsäure*, $C_6H_{10}O_2$, farblose, bewegliche Flüssigkeit, Kp_{22}. 99°, Kp. 185°, D^{15}. 0,9567, unl. in W., erstarrt in einer Kältemischung zu weißen Nadeln, F. —6°. — $(C_6H_9O_2)_2Ca \cdot 5H_2O$, Nadeln aus W. — $(C_6H_9O_2)_2Ba \cdot 5H_2O$, Kristalle aus W., wl. in W. — $(C_6H_9O_2)_2Zn$, Nadeln aus W., wl. in W. — $(C_6H_9O_2)_2Cu$, dunkelgrüne Nadeln aus verd. A., unl. in W. — $C_6H_9O_2Li$, Kristalle, ll. in W. — *α,α-Dimethyl-β,γ-dibrombuttersäure*, $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, aus Dimethylvinylessigsäure u. Brom in Chlf.-Lsg. bei 0°, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 90°, l. in A. und Ä. — *Dimethylvinylessigsäurechlorid*, C_6H_9OCl, aus der S. und PCl_5, Fl. von stechendem Geruch, Kp_{14}. 26°. — *Dimethylvinylacetphenylhydrasid*, $C_{12}H_{16}ON_2$, aus den Komponenten bei 170°, kleine Kristalle aus Ä., F. 98°. — *Dimethylvinylacetanilid*, $C_{12}H_{15}ON$, aus dem Säurechlorid und 2 Mol. Anilin in äth. Lsg., große Kristalle aus Ä. + PAe., F. 83°, ll. in Ä. und A. — *Dimethylvinylacetamid*, $C_6H_{11}ON$, aus dem Säurechlorid

und NH_3-Gas in Ggw. von Ä., weiße Kristalle aus Ä. + PAe., F. 93°, ll. in Ä., A. und W., wl. in Bzl.

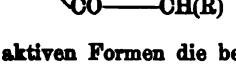
Dimethyl-2,2-buten-3-ol-1, $C_6H_{12}O = CH_2:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2OH$, durch Reduktion des Dimethylvinylessigsäureäthylesters mittels Na und A., bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp. 130—131°. — *Dimethylbutenylacetat*, $C_8H_{14}O_2$, aus dem vorhergehenden A. u. Essigsäureanhydrid, Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 149°. — *Dimethylbutenolphenylurethan*, $C_{13}H_{17}O_2N$, Nadeln aus PAe., F. 68—69°. — Die Konstitution der Dimethylvinylessigsäure ergibt sich daraus, daß bei der Fixierung von 1 Mol. HJ die gleiche Methyljodpivalinsäure entsteht, wie bei der Einw. von HJ auf Methyloxypivalinsäure, ferner daraus, daß bei der Oxydation der Dimethylvinylessigsäure mittels $KMnO_4$ Dimethylmalonsäure gebildet wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 111—23. 20/2. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux, *Einwirkung einiger Ester von zweibasischen Säuren auf die Halogenmagnesiumderivate der primären aromatischen Amine.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1108; C. **1905**. I. 1536.) Das Einwirkungsprod. des neutralen Oxalesters auf das Halogenmagnesiumderivat eines primären, aromatischen Amins liefert bei der Zers. durch verd. HCl ein s. disubstituiertes Oxamid:

$$C_2H_5OOC\cdot COOC_2H_5 + 4R\cdot NH\cdot MgJ =$$
$$(OMgJ)(NHR)_2C\cdot C(NHR)_2(OMgJ) + 2JMgOC_2H_5,$$
$$(OMgJ)(NHR)_2C\cdot C(NHR)_2(OMgJ) + 2HCl =$$
$$2MgJCl + 2R\cdot NH_2 + R\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot R.$$

Bisweilen bildet sich auch in sehr geringer Menge der Ester $R\cdot NH\cdot CO\cdot COOC_2H_5$. Dargestellt wurden auf diese Weise das *Diphenyl-*, *o-* und *p-Dikresyl-* und das *β-Dinaphtyloxamid*, letzteres in schlechter Ausbeute. Der Bernsteinsäureester verhält sich wie der Oxalester; mit Anilin und p-Toluidin liefert er das *Diphenyl-*, bezw. *p-Dikresylsuccinamid*. Der Malonester wirkt dagegen einfach als S. unter Rückbildung des aromatischen Amins. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 401 bis 402. [12/2.*].) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden.* XIV. Vf. stellte mittels *α*-Bromisocapronyldiglycylglycin das erste Hexa- und Heptapeptid, Leucyltetraglycylglycin und Leucylpentaglycylglycin, her. Diese Art der Synthese kann wohl noch weiter fortgesetzt werden, die nächste wichtige Aufgabe ist jedoch die Darst. optisch-aktiver Peptide wegen deren Beziehung zu den Spaltprodd. der Proteïne. Vf. beschreibt ein solches Peptid, das *d-Alanyl-d-alanin*, das durch Behandlung seines Esters mit NH_3 leicht in das entsprechende Diketopiperazin, in *d-Alaninanhydrid*, übergeht. An ihm läßt sich die *Stereochemie der Diketopiperazine* studieren. Ein



Diketopiperazin von nebenstehender Struktur mit zwei gleichen Substituenten R kann in zwei optisch-aktiven, der daraus gebildeten Racemform u. in einer optisch-inaktiven, nicht spaltbaren Form existieren. Ferner müssen die optisch-aktiven Formen die beiden Substituenten in cis-Stellung enthalten. Das d-Alaninanhydrid muß nun seiner Bildungsweise nach die beiden Methyle in cis-Stellung enthalten, und da es optisch stark aktiv ist, so wird die Folgerung der Theorie bestätigt. — Bei der Aufspaltung des Anhydrids mit Alkali zum d-Alanyl-d-alanin wird ein Teil des Dipeptids inaktiv. Das früher beschriebene inaktive Alanylalanin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2914; C. **1905**. II. 1330) ist nach seinem Verhalten gegen Pankreassaft wahrscheinlich die Racemform des obigen aktiven Dipeptids. — Für die meisten Kondensationen der Aminosäuren sind die Methylester brauchbarer als die Äthylester (vgl. auch S. 452), z. B. kondensiert

sich der Methylester des Diglycylglycins glatter u. leichter als der Äthylester, und zwar zu zwei Prodd.; überwiegend entsteht der Methylester des Pentaglycylglycins, in welchem die Glycinreste wahrscheinlich in gerader Kette verbunden sind; nebenbei bildet sich ein amorpher Körper, welcher dem *Oktoglycinanhydrid* $(NHCH_2CO)_8$ von CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1300; C. **1904**. I. 1335) zu entsprechen scheint.

Experimenteller Teil. *α-Bromisocapronyldiglycylglycin*, $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO \cdot (NHCH_2 \cdot CO)_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus W. umkristallisiertes ist vielleicht isomer zu aus h. A. kristallisiertem. — *α-Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid*, $C_{12}H_{19}O_4N_3ClBr$; aus haarfein gesiebtem α-Bromisocapronyldiglycylglycin, das aus h. A. kristallisiert, mit Ä. gewaschen und 2 Stdn. im Vakuum bei 50° getrocknet ist, beim Schütteln mit Acetylchlorid und PCl_5 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 616; C. **1905**. I. 809). Farbloses Pulver, empfindlich gegen W.; sll. in A. unter Erwärmung. — *α-Bromisocapronyltriglycylglycin*, $C_{14}H_{23}O_6N_4Br = C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO \cdot (NHCH_2 \cdot CO)_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; man trägt 1 g Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid unter kräftigem Schütteln in eine Lsg. von 0,4 g Glykokoll in 5 ccm $^1/_1$-n. NaOH, die bis zum Gefrieren abgekühlt ist, fügt noch 2 ccm $^1/_1$-n. NaOH zu, filtriert nach dem Verschwinden des Chlorids und versetzt die Fl. mit 6 ccm $^1/_1$-n. HCl. — Mkr. kleine Plättchen (aus W.), werden bei 212° (korr.) braun, F. 218° (korr.) unter Zers. — *Äthylester*, $C_{16}H_{27}O_6N_4Br$; entsteht durch Eintragen von α-Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid in eine gut gekühlte Mischung von trocknem Glykokollester und trocknem Chlf.; man verdampft die Lsg. unter vermindertem Druck, laugt zur Entfernung von Glykokollesterchlorhydrat mit k. W. u. dann mit W. unter Zusatz von wenig NH_3 aus. — Mkr. feine Nädelchen (aus 20 Tln. h. Eg. und dem dreifachen Volumen h. W.); wird bei 235° (korr.) braun, F. 241° (korr.) unter Gasentw., swl. in h. W., A. und Essigester, wird durch Alkali nur schwer verseift.

α-Bromisocapronyltetraglycylglycin, $C_{16}H_{26}O_7N_5Br = C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO)_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; man löst 1,2 g Glycinanhydrid in 12 ccm $^1/_1$-n. NaOH, läßt 25 Minuten stehen, neutralisiert überschüssiges Alkali durch 1,4 ccm $^1/_1$-n. HCl, kühlt bis zur Eisbildung, trägt unter Schütteln und Kühlen 2 g Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid im Laufe einer halben Stunde ein, fügt, wenn etwa die Hälfte des Chlorids verbraucht ist, noch 3 ccm $^1/_1$-n. Alkali u. zum Schluß noch 1 ccm zu, filtriert, wenn das Chlorid bis auf einen geringen Rest verschwunden ist, versetzt mit 9,2 ccm $^1/_1$-n. HCl, saugt nach einstünd. Stehen bei 0° ab und kristallisiert aus ca. 100 ccm h. W. um. — Kristallinisches Pulver, bräunt sich bei 230° (korr.), F. 237° (korr.) unter Gasentw., l. in 40—50 Tln. h. W., l. in h. Eg.; 1 g löst sich in ca. 2 l h. A. — *Inaktives Leucyltetraglycylglycin*, $C_{16}H_{28}O_7N_6 = C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO)_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus 1,5 g Bromisocapronyltetraglycylglycin und 15 ccm wss., bei 0° gesättigtem NH_3 nach zweitägigem Stehen; man filtriert, verdampft zuerst unter vermindertem Druck, dann auf dem Wasserbade, dampft den gelben Sirup mit A. ab, löst die feste M. in etwa 3 ccm W. und setzt in der Hitze ziemlich viel warmen A. zu. — Weißes Pulver (aus alkoh. NH_3), bräunt sich bei 225° (korr.), schmilzt partiell unter starkem Schäumen bei 240° (korr.); sll. in W., swl. in absol. A.; zeigt starke Biuretfärbung. — *α-Bromisocapronylpentaglycylglycin*, $C_{18}H_{29}O_8N_6Br = C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO)_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; man trägt 2,4 g α-Bromisocapronyldiglycylglycylchlorid in eine Lsg. von 2,3 g Diglycylglycin in 12 ccm $^1/_1$-n. NaOH ein, gibt während der Operation noch 4 ccm $^1/_1$-n. NaOH zu, filtriert nach einhalbstündigem Schütteln, versetzt die Lsg. mit 4 ccm $^1/_1$-n. HCl, saugt den Nd. nach einstündigem Stehen in Eiswasser so weit wie möglich ab, trocknet auf Ton, löst in ca. 300 ccm h. W., entfärbt mit Tierkohle, läßt kristallisieren und gewinnt den Rest durch Eindampfen der Mutterlauge. — Farblose, mollige Aggregate (aus W.), F. 250° (korr.) unter totaler Zers.; wl. in A. u. Eg. — *Inaktives Leucylpentaglycylglycin*, $C_{18}H_{31}O_8N_7 = C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CO(NHCH_2 \cdot CO)_5 \cdot$

$NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; aus 2,5 g α-Bromisocapronylpentaglycylglycin bei mehrtägigem Stehen mit 13 ccm wss., bei 0° gesättigtem NH_3; die Isolierung geschieht wie beim Hexapeptid, nur wird es nicht in alkoh. NH_3 gel., sondern aus der wss. Lsg. durch A. gefällt. — Farbloses, körniges Pulver, färbt sich von ca. 220° an gelb, dann braun; zers. sich gegen 270° vollständig; ll. in W., swl. in absol. A.; zeigt die Biuretfärbung sehr stark.

d-Alanin; Darst. aus Seidenabfällen siehe Original. — Zentimetergroße, dicke, flächenreiche, rhombische (nach F. v. WOLFF) Kristalle (aus W.), schmeckt süß, hat schwach faden Nachgeschmack (genau so schmeckt l-Alanin). — Salzsaures Salz (aus dem aus W. kristallisierten d-Alanin), $[\alpha]_D^{20}$ in ca. 10%iger wss. Lsg. = +10,3°; l. in A. — d-Alanin aus Proteïnstoffen ist zum Teil racemisiert. — *l-Alanin;* $[\alpha]_D^{20}$ des salzsauren Salzes = —10,3°. — *d-Alanyl-d-alanin*, $C_6H_{12}O_3N_2$; der *Ester* (Öl) entsteht aus salzsaurem d-Alanylchlorid u. trocknem d-Alanyläthylester in Chlf. wie beim d-Alanylglycin; man verseift den Ester mit auf 0° abgekühlter NaOH, neutralisiert mit Essigsäure von 50%, verdampft unter geringem Druck, löst den Rückstand in k. absol. A., erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden u. läßt nach dem Erkalten eine Stunde stehen. — Das Dipeptid entsteht auch, gemischt mit inaktivem Alanylalanin, aus d-Alaninanhydrid und $^1/_1$-n. NaOH. — Zentimeterlange, dünne Prismen, $[\alpha]_D^{20}$ = —21,6° (aus W. + A.), verliert bei höherer Temperatur W.; F. 298° (korr.) (B. von Alaninanhydrid?); liefert beim Kochen mit HCl d-Alanin; die Hydrolyse verläuft langsam. — *d-Alaninanhydrid* (*aktives cis-Dimethyldiketopiperasin*), $C_6H_{10}O_2N_2$. Aus dem Ester des d-Alanyl-d-alanins u. alkoh. NH_3 oder beim Erwärmen, besonders des Methylesters (s. o.); aus d-Alanyl-d-alanin, A., gasförmiger HCl, Verdampfen unter geringem Druck, Wiederholung der Esterifizierung, durch nochmaliges Verdampfen unter geringem Druck u. Versetzen mit gesätt. alkoh. NH_3 bei 0°. — Silberglänzende, schwach bitter schmeckende Blättchen (aus h. W.), zwl. in k. W. $[\alpha]_D^{20}$ = —28,8° ± 0,5°; das aus den Estern durch Erwärmen dargestellte Prod. enthält inaktives Prod. beigemengt. F. 279° (korr.) unter Gelbwerden; unl. in k. verd. SS. u. Alkalien.

Diglycylglycinmethylester, $C_7H_{13}O_4N_3$ = $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO(NH \cdot CH_2 \cdot CO) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$; das salzsaure Salz entsteht aus Diglycylglycin und Methylalkohol beim Einleiten von HCl ohne Kühlung; man zerlegt es mit Na-Methylat in methylalkoh. Lsg. — Nadeln oder sehr dünne Prismen (aus Chlf. + Ä.), F. 111° (korr.), ll. in W., reagiert auf Lakmus alkal.; ll. in A. u. h. Chlf., swl. in Ä. — $C_7H_{13}O_4N_3 \cdot HCl$; glänzende Blättchen (aus CH_3OH), sintert bei 200° (korr.), F. 204° (korr.) unter Aufschäumen. — *Pentaglycylglycin*, $C_{12}H_{20}O_7N_6$ = $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zur Darst. des Methylesters erhitzt man Diglycylglycinmethylester auf 100°, laugt das Rohprod. der Kondensation mit der 7-fachen Menge von kochendem W. aus und verseift den aus dem Filtrat sich ausscheidenden Methylester mit $1^1/_4$ Mol. starker NaOH. — Weißes, körniges Pulver, bräunt sich gegen 256° (korr.), zers. sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen; swl. in h. W., unl. in A., sll. in verd. Alkalien; die alkal. Lsg. gibt starke Biuretfärbung; ll. in verd. Mineralsäuren bei gelindem Erwärmen. — $C_{12}H_{20}O_7N_6 \cdot HNO_3$; Nädelchen, F. 240° (korr.) unter Gasentw. — *Methylester*, $C_{13}H_{22}O_7N_6$; weißer Nd. (aus h. W.), zersetzt sich zwischen 200 u. 300°, wird bei 100° allmählich in eine amorphe, in W. unl., dem bei der Darst. mitentstehenden Kondensationsprod. ähnliche Substanz verwandelt; die wss. Lsg. reagiert alkal.; swl. in A.; ll. in verd. Mineralsäuren bei gelindem Erwärmen; die wss. Lsg. gibt starke Biuretfärbung; wird durch verd. wss. Alkalien ziemlich rasch gel. u. verseift. — *Kondensationsprodukt* (Methylester eines Dodekaglycins?, Oktoglycinanhydrid von CURTIUS?); bleibt bei Darst. des Pentaglycylglycinmethylesters nach dem Auslaugen mit h. W. zurück. — Amorph, in W. fast unl.; ll. in HCl (D. 1,19); die Lsg. gibt mit W. einen Nd., nach 24-stünd. Stehen

der Lsg. aber nicht mehr; teilweise l. in w., sehr verd. NaOH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 453—74. 10/2. [27/1.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) BLOCH.

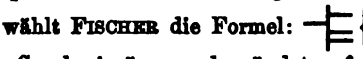
Emil Fischer u. **Emil Abderhalden**, *Bildung eines Dipeptids bei der Hydrolyse des Seidenfibroins.* Bei der Hydrolyse von Seidenfibroin mit Schwefelsäure liefs sich ein Dipeptid als Anhydrid, und zwar das *Glycyl-d-alanin*, isolieren. Die Bedingungen waren folgende. Verwendet wurde 70%ige Schwefelsäure, mit der das Seidenfibroin 5 Tage bei 18° aufbewahrt wurde. Auf 250 g Seidenfibroin kamen 1500 ccm Schwefelsäure. Nach ihrer Entfernung mit Baryt wurde die braungelbe, auf ein kleineres Volumen gebrachte Fl., welche tiefrote Biuretrk. und noch Albumosenreaktion gab, 8 Tage mit aktivem Pankreassaft verdaut. Dabei schied sich Tyrosin ab. Die Verdauungsfl. wurde nach dessen möglichster Entfernung unter vermindertem Druck eingedampft u. bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur mit Alkohol und Salzsäure versetzt. Die Ester setzten Vff. mit der auf die vorhandene Salzsäure berechneten Menge Natriumäthylat in Freiheit und destillierten die in geringer Menge vorhandenen Ester der einfachen Aminosäuren ab. Ihre Menge betrug als salzsaure Salze gewogen 3 g (entspr. 70 g Trockenrückstand an zur Veresterung verwandtem Material). Der nicht destillierte Rückstand wurde in A. gel. u. trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet, um die Dipeptidester als Diketopiperazine zur Abscheidung zu bringen. Sehr bald fiel ein solches aus. Seine Eigenschaften, seine Aufspaltung zum Dipeptid und schliefslich seine Spaltung in die Komponenten bewiesen, dafs Glycyl-alaninanhydrid, $C_6H_8N_2O_2$, vorlag. Es fängt gegen 235° an braun zu werden und schmilzt zwischen 240—242° (korr.) unter geringer Zers. u. teilweiser Sublimation. Es ist ll. in W. u. ziemlich leicht in h. A. Es schmeckt schwach bitter und dreht 3,9° nach links. Die Ausbeute an ganz reinem Prod. betrug 5,2 g. In einem zweiten Vers., in dem die komplizierteren Prodd. durch Phosphorwolframsäure gefällt worden waren, stieg die Ausbeute auf 1,2 g auf 10 g Trockenrückstand.

Dasselbe Resultat ergab die Hydrolyse mit der dreifachen Menge Salzsäure vom D. 1,19, mit der das Seidenfibroin 3 Tage bei 18° und 4 Tage bei 37° aufbewahrt wurde. Ausbeute 12% des angewandten Fibroins.

Schliefslich gelang es auch, ein zweites *Diketopiperazin*, das *Glycyl-l-tyrosinanhydrid*, zu gewinnen.

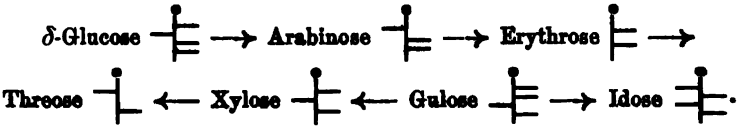
Kontrollverss. bestätigen die Ansicht, dafs die gewonnenen Prodd. primär und nicht sekundär bei der angewandten Methode entstanden sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 752—60. 24/2. Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) ABDERHALDEN.

M. A. Rosanoff, *Zu Fischers Klassifikation von Stereoisomeren.* Nach FISCHER werden gewöhnliche Glucose und die ihr korrespondierende Fruktose (Lävulose) als d-Glucose und d-Fruktose bezeichnet, obwohl diese Fruktose linksdrehend ist. In anderen Fällen aber bedeuten die Zeichen d u. l Rechts- und Linksdrehung, so dafs dem Vf. eine Verwirrung unausbleiblich erscheint, u. er in seinen Ausführungen als Familiensymbole das griechische δ und λ anwendet. Die Unterabteilung, die FISCHER bei seiner Klassifikation zur stereochemischen Systematik gemacht hat, indem er sich auf die Konfiguration der Monosaccharide stützte, führt zu Widersprüchen. Gewöhnliche Xylose, z. B. die zur λ-Familie gehört, geht nicht in λ-Lyxose über, sondern in Lyxose der δ-Familie. FISCHER vermischt die Best. jeder Verb. für die δ- oder λ-Familie mit der Best. einer einzigen stereochemischen Formel für die Verb. Bezeichnet man mit dem Zeichen z. B. Glucose oder eine andere Verb. C_6 mit 4 OH u. verschiedenen Endgruppen, mit dem Zeichen aber

entsprechende Verbb. mit 2 gleichen Endgruppen, wie Saccharinsäure oder Sorbit, so wählt FISCHER die Formel:  zur Darstellung der rechtsdrehenden Saccharinsäure und gründet auf diese S. die δ-Familie, andererseits aber zeigt er, daſs mit den zwei Glucosen und den zwei Gulosen die beiden Paare enantiomorpher Formeln übereinstimmen:

Glucosen: I. II. ; Gulosen: III. IV. .

Liefert die Glucose dieselbe S., von der die Gulose abstammt, so wird sie durch Formel I. dargestellt, wenn die Gulose der Formel III. entspricht, u. beide gehören derselben stereochemischen δ-Familie an. Das letzte ist nun nach Ansicht des Vfs. ein Irrtum, da es auf der falschen Annahme beruht, daſs zwei Aldosen dieselbe zweibasische S. nur hervorbringen können, wenn sie zu derselben stereochemischen Familie gehören. Gegenbeweismittel sind die zwei enantiomorphen Galaktosen, die dieselbe Schleimsäure liefern, u. die Aldosen, die Allomucinsäure, Xylotrioxyglutarsäure, Tribotrioxyglutarsäure und Mesoweinsäure liefern. Indem Vf. den im vorhergehenden gezeichneten Fehler vermeidet, gründet er seine Klassifikation nur auf die Beziehungen, die sich nach FISCHER aus der Umwandlung der zwei Zucker in dieselben Osasone ergeben, aus der gegenseitigen Verwandelbarkeit von zwei Zuckern ineinander über ihre entsprechenden Aldonsäuren, aus der Verwandelbarkeit eines Zuckers mit n in einen mit n + 1 asymmetrischen C-Atomen nach KILIANI oder n — 1 nach WOHL oder RUFF. Die Tafel, an der Vf. seine Ansicht erläutert, stellt nicht nur die Monosaccharide dar, sondern ganz allgemein ein System von stereochemischen Molekülen, gleichförmig aufgebaut aus einem Paar enantiomorpher Moleküle mit einfachen asymmetrischen C-Atomen. Die Beziehungen einiger Glieder sind im folgenden dargestellt:



Im übrigen muſs auf das Original verwiesen werden. Besonders wichtig erscheint es auch, daſs Vf. die gewöhnliche Weinsäure als λ-Weinsäure auffassen muſs u. die linksdrehende Weinsäure als δ-Weinsäure bezeichnet. Demgemäſs sind auch die von der linksdrehenden Weinsäure abgeleitete linksdrehende Glycerinsäure, die Aldehydglycerinsäure, die natürliche Äpfelsäure, die Aspartinsäure u. Asparagin Glieder der δ-Familie. (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 114—21. 22/11. 1905. New-York. Univ. HAVEMEYER Chem. Lab.) LEIMBACH.

Norman Smith, *Die langsame Verbrennung von Schwefelkohlenstoff.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 340.) Die saure *Verb.* $C_{10}H_6O_4S_6$ bildet in ammoniakal. Lsg. eine Silberverb. $C_{10}HO_4S_6Ag_5$. Dunkelbrauner Nd. (J. Chem. Soc. London **89**. 142—45. Jan. Manchester-Univ.) POSNER.

Leonard Angelo Levy u. **Henry Arnott Sisson**, *Einige neue Platincyanide.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 341.) *Hydrazinplatincyanid*, $N_2H_4, H_2Pt(CN)_4, 3H_2O$, entsteht aus äquivalenten Mengen Hydrazinsulfat und Bariumplatincyanid. Beim freiwilligen Verdunsten der Lsg. bilden sich rote, unbeständige Kristalle (mit $4H_2O$?), die an der trockenen Luft oder schneller beim Überleiten von trockenem Stickstoff gelb werden unter B. von $C_4H_6N_6Pt, 3H_2O$.

Zwischen beiden Hydraten existiert ein weifses, sehr unbeständiges Hydrat, dessen Wassergehalt unbestimmt ist. Dasselbe entsteht aus dem roten Hydrat entweder bei 28° oder beim Behandeln mit Methylalkohol oder auch beim Überleiten von trockenem Stickstoff. Alle Hydrate sind ll. in Methylalkohol. Ä. fällt daraus je nach der Menge vorhandener Feuchtigkeit das rote, weifse oder gelbe Salz. Das Salz ist lichtempfindlich. — *Hydroxylaminplatincyanid*, $(NH_2OH)_2H_2Pt(CN)_4, 2H_2O$, entsteht analog. Rote, all. Kristalle. Dieselben werden bei gelindem Erwärmen an der Luft gelb und beim Abkühlen wieder rot. (J. Chem. Soc. London **89**. 125—28. Jan. Cambridge. Univ.) POSNER.

Otto Diels und **Bertram Wolf**, *Über Carboxäthylisocyanat*. Der von DIELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 736; C. **1903**. I. 826) beschriebene *Stickstoffiricarbonsäureester* wird durch wasserfreies Eisenchlorid in Kohlensäureester u. Carboxäthylisocyanat zerlegt: $N(CO_2 \cdot C_2H_5)_3 = CO(O \cdot C_2H_5)_2 + OC : N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Daneben tritt noch etwas Chlorkohlensäureester auf, dessen B. auf die Einw. des $FeCl_3$ zurückzuführen ist. Die drei Reaktionsprodd. können wegen nicht genügender Differenz der Kpp. durch Dest. nicht getrennt werden. Die Überführung von Stickstofftricarbonsäureester in *Carboxäthylisocyanat* vollzieht sich aber ohne B. störender Nebenprodd. bei Anwendung von *Phosphorpentoxyd*; der Kohlensäureester zerfällt hierbei weiter in CO_2, Äthylen und W., von denen letzteres durch das P_2O_5 gebunden wird. Man erhitzt den Stickstofftricarbonsäureester mit der doppelten Menge P_2O_5 auf ca. 120°; es destilliert dann das Carboxyäthylisocyanat in die gekühlte Vorlage als wasserhelle, stechend riechende Fl.; Kp_{751}. 115—116°, ll. in Aceton, Ä. Die Verb. ist beim Aufbewahren beständig, aber sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; sie wird durch W. in Carbonyldiurethan verwandelt im Sinne der Reaktionsfolge:

1. $OC : N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O = CO_2 + H_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$;
2. $H_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + OC : N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = CO(NH \cdot CO_2C_2H_5)_2$.

Mit A. verbindet sich Carboxyäthylisocyanat unter Erwärmung zu Iminodicarbonsäureester, mit NH_3 explosionsartig zu Allophansäureester, mit Aminen zu substituierten Allophansäureestern, z. B.:

$$OC : N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$$

Da die *Allophansäureester* wl. sind und gut kristallisieren, kann Carboxäthylisocyanat als Reagens zur Charakterisierung aminartiger Verbb. benutzt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 686—88. 24/2. [13/2] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

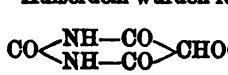
Otto Diels und **Bertram Wolf**, *Über das Kohlensuboxyd. I.* Die spaltende Wrkg. des Phosphorpentoxyds auf Carbaminsäureester (z. B. die B. von Phenylisocyanat, $OC : N \cdot C_6H_5$, aus Carbanilsäureester, $C_2H_5O \cdot OC \cdot NH \cdot C_6H_5$) ist schon lange bekannt. Die Vff. haben es nun unternommen, bei N-freien Estern eine ähnliche Spaltung durch Phosphorpentoxyd zu verwirklichen. Sie brachten die Dämpfe des *Malonsäurediäthylesters* mit *Phosphorpentoxyd* bei 300° zur Rk., und hierbei zeigten sich folgende Erscheinungen: es entweicht Äthylen, etwas Kohlensäure und ein stechend riechendes Gas, welches in geeignet gekühlten Vorlagen als Fl. aufgefangen und durch Rektifikation in reinem Zustande gewonnen werden kann. Für diese neue Verb. wurde durch Elementaranalyse, Dampfdichtebest., sowie durch gasvolumetrische Analyse die Molekularformel C_3O_2 ermittelt, und die Verb. wird von den Vff. als *Kohlensuboxyd* bezeichnet. Es ist eine farblose, lichtbrechende, sehr bewegliche Fl. von heftigem, an Akroleïn u. Senföle erinnernden Geruch; Augen, Nase u. Atmungsorgane werden stark angegriffen, Einatmen des Dampfes in gröfserer

Menge bewirkt Erstickungsanfälle. Die Verb. hat den Kp_{761}. 7°; sie brennt mit rufsender, blau gesäumter Flamme. Durch sein chemisches Verhalten charakterisiert sich das Kohlensuboxyd als ein Anhydrid der Malonsäure von der Konstitution OC : C : CO. In W. löst es sich auf unter B. von *Malonsäure*. Mit NH_3 u. Anilin vereinigt es sich in Ä.-Lsg. weit unterhalb 0° zu *Malonamid*, bezw. *Malonanilid*, mit wasserfreier Salzsäure bildet es *Malonylchlorid*. Eine eigentümliche Umwandlung erleidet Kohlensuboxyd durch Selbstzersetzung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es im Laufe eines Tages in eine feste, amorphe, schwarzrote, wasserlösliche Substanz von fast unveränderter Zus. verwandelt. Vollzieht sich die Umwandlung des Kohlensuboxyds bei ca. 37°, so entstehen sauerstoffärmere Prodd., welche nur teilweise in W. l. sind. Die Farbe der Lsgg. ist rotbraun oder eosinrot. Möglicherweise sind diese Umwandlungsprodd. des Kohlensuboxyds nahe verwandt oder identisch mit den von BRODIE (LIEBIGs Ann. **169**. 270) und von BERTHELOT (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **26**. 101) aus Kohlenoxyd unter Einw. der stillen, elektrischen Entladung erhaltenen Prodd.; doch liegen in diesen Umwandlungsprodd. sowohl des Kohlenoxyds wie des Kohlensuboxyds wohl keine chem. Individuen vor.

Bezüglich der Apparatur für Darst. und Unters. des Kohlensuboxyds sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 689—97. 24/2. [13/2.] Berlin. I. Univ.-Lab.) PRAGER.

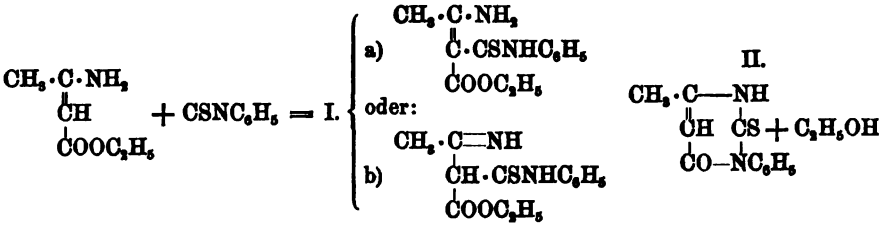
Robert Behrend und **Hermann Friedrich**, V. *Zur Kenntnis der Dialursäure*. (Vergl. S. 749.) Nach den Unterss. von MENSCHUTKIN (LIEBIGs Ann. **182**. 70) existieren zwei Typen von Salzen der *Dialursäure* entsprechend den Formeln $MC_4H_3N_2O_4$ und $M_2C_7H_6O_{10}N_4$, während KOECH (LIEBIGs Ann. **315**. 246; C. **1901**. I. 681) nur n. Salze vom ersteren Typus erhalten konnte. Zur Aufklärung dieses Widerspruches stellen die Vff. die Salze nach den von MENSCHUTKIN angegebenen Methoden dar, finden aber ebenfalls nur die n. Salze. Die Salze vom Typus $M_2C_7H_6O_{10}N_4$ sind demnach aus der Literatur zu streichen. Ammoniumsalz, $C_4H_7N_3O_4$. Farblose Nadeln, die sich ohne Umwandlung aus h. W. umkristallisieren lassen. Kaliumsalz, $KC_4H_3O_4N_2$. Zugespitzte Kristalle. Aus h. W. unverändert umkristallisierbar. Natriumsalz, $NaC_4H_3O_4N_2 + {}^1/_2H_2O$. Lange, feine Nadeln.

Aufserdem wurden folgende Derivate neu dargestellt. *Acetyldialursäure*, $C_6H_6O_5N_2$ (s. nebenstehende Formel), entsteht beim Kochen der S. mit Essigsäureanhydrid. Prismen oder Blättchen, F. 210—212°, zll. in W. und A., l. in ca. 30 Teilen W. von 40°. Wird durch Kochen mit W. zers. Die wss. Lsg. gibt mit $Ba(OH)_2$ einen violetten Nd. Liefert mit Kaliumacetat in A. ein Kaliumsalz $C_6H_5O_5N_2K$. Kristallinischer Nd., sll. in W., wl. in A., F. 300—303° unter Rotfärbung. Verliert über Kalk 1 Mol. H_2O. Die wss. Lsg. reduziert ammoniakal. Silber und gibt mit Bleiacetat einen Nd. — *Acetylalloxantin*, $C_{10}H_8O_9N_4 + H_2O$. Aus 1 g Acetyldialursäure in 20 g W. von 40° mit 2 g Alloxan in 5—7 g W. Kann nicht durch Acetylierung von Alloxantin erhalten werden. Dicke Kristalle oder Blättchen aus W., F. 263—265°, swl. in W. und A., swl. in Ä. Die wss. Lsg. gibt mit $Ba(OH)_2$ veilchenblauen Nd. — *Benzoyldialursäure*, $C_{11}H_8O_5N_2$. Aus 5 g Dialursäure und 25 g Benzoylchlorid bei 200°. Prismen oder Blättchen aus A., F. 209—210°, ll. in A., wl. in Ä., k. W. u. Bzl. $Ba(OH)_2$ gibt blauviolette Färbung. — *Benzoylalloxantin*, $C_{15}H_{10}O_9N_4 + 1$ oder $1^1/_2H_2O$. Aus 1,5 g Benzoyldialursäure in 90 ccm h. W. und 1,5 g Alloxan. Farblose, sechsseitige Blättchen aus W., F. 253—255°, wl. in Ä. und k. W. $Ba(OH)_2$ gibt weifsen Nd., der schnell blauviolett wird. Die Äthylierung der Dialursäure gelingt nicht. Bei den vergeblichen Verss., Acetylalloxantin weiter zu acetylieren, wurde aus 4 g Acetylverb. in 50 g Pyridin und 6 g Essigsäureanhydrid eine *Verb.* $C_{10}H_8O_9N_4, C_5H_5N$ erhalten.



Nach der Analyse ist es eine Pyridinverb. des Acetylalloxantins, doch läßt sich dieselbe in wss. Lsg. nicht erhalten. Kristalle, l. in NaOH unter Zers. Acetylalloxantin liefert nach der Vorschrift von PILOTY (LIEBIGS Ann. **333**. 27; C. **1904**. II. 768) *Murexid*. Dasselbe scheint nicht immer mit W. zu kristallisieren, wie PILOTY angibt. (LIEBIGS Ann. **344**. 1—18. 14/2. 1906. [13/10. 1905.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) POSNER.

Robert Behrend u. **Hans Hennicke**, *VI. Über die Einwirkung von Senfölen auf Aminocrotonsäureester*. Nach früheren Verss. (BEHREND u. BUCHHOLZ, LIEBIGS Ann. **314**. 224; C. **1901**. I. 369; BEHREND und HESSE, LIEBIGS Ann. **329**. 341; C. **1904**. I. 435) vermögen Senföle sich auf zwei verschiedene Weisen mit Aminocrotonsäureester zu vereinigen. Z. B. lieferte Phenylsenföl in der Kälte ausschließlich Aminoäthylidenmalonthioanilsäureester (oder dessen isomere Iminoform) (I.), bei Wasserbadtemperatur aber daneben auch Phenylthiomethyluracil (II.). Methylsenföl lieferte das Uracilderivat erst bei 150°. Die Vff. studieren die Rk. jetzt näher, und zwar mit verschiedenen Senfölen, sowie mit Derivaten des Aminocrotonsäureesters. Bei den Verss. mit α-Methyl-β-aminocrotonsäureester könnte das Thiomalonsäurederivat (I.) nur die Iminoformel (b.), nicht aber die Aminoformel (a.) besitzen. In allen diesen Fällen entstehen aber ausschließlich die Uracilderivate (II.), während in allen anderen Fällen vorwiegend die Thiomalonsäurederivate entstehen. Dies spricht zu Gunsten der Aminoformel für letztere Produkte.

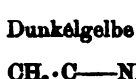


Aminoäthylidenmalonestertolylthiamid, $C_{14}H_{18}O_2N_2S$. Aus äquimolekularen Mengen Aminocrotonsäureester und p-Tolylsenföl beim Stehen. Gelbliche, prismatische Nädelchen aus A.; F. 125—130°; zll. in A. u. Bzl., swl. in W. u. Ä. Bei Wasserbadtemperatur entstehen daneben kleinen Mengen einer Verb., die in NaOH l. ist, aus A. in Nadeln vom F. 278—279° kristallisiert und wahrscheinlich *Tolylthiomethyluracil* ist. Aus Allylsenföl wurde nur *Aminoäthylidenmalonesterallylthiamid*, $C_{10}H_{16}O_2N_2S$, erhalten (am besten in der Kälte). Nädelchen aus A.; F. 105—106°; unl. in W., swl. in Ä. Aus Äthylsenföl entstand nur *Aminoäthylidenmalonesteräthylthiamid*, $C_9H_{16}O_2N_2S$. Nädelchen aus A.; F. 130—131°; ll. in A. Diese Verb. konnte durch Digerieren mit A. und Silbercarbonat in *Aminoäthylidenmalonesteräthylamid*, $C_9H_{16}O_2N_2$, übergeführt werden. Nädelchen aus PAe.; F. 68—69°; sll. in A., zll. in W. und Ä. Beim Stehen der PAe.-Lsg. an der Luft entstehen kompakte Kristalle mit 1 Mol. W. Aus *Benzylsenföl* (das aus Rhodanbenzyl durch mehrmalige Dest. unter gewöhnlichem Druck gewonnen wurde) entstand nur *Aminoäthylidenmalonesterbenzylthiamid*, $C_{14}H_{18}O_2N_2S$. Grünlichgelbe Kristalle aus A.; F. 115—116°; swl. in W. und Ä.

Aus Aminocrotonsäuremethylester und Phenylsenföl entstand *Aminoäthylidenmalonsäuremethylesterphenylthiamid*, $C_{12}H_{14}O_2N_2S$. Hellgelbe Kristalle aus A.; F. 153—154°; swl. in Ä. und W. Bei 140° entstand daneben *Phenylthiomethyluracil*. N-Methylaminocrotonsäureester und Phenylsenföl lieferten *Methylaminoäthyliden-*

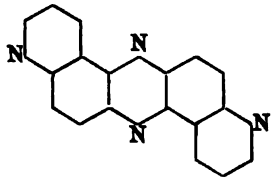
malonesterphenylthiamid, $C_{14}H_{16}O_2N_2S$. Dunkelgelbe Kristalle aus A.; F. 107—108°. — *α*-Methyl-*β*-aminocrotonsäureester u. Phenylsenföl ergaben anscheinend nur *Phenyldimethylthiouracil*, $C_{12}H_{12}ON_2S$ (III.),

III.

IV. 

Nadeln aus A.; F. 254—255°; wl. in W. und A., swl. in Ä. In kleinen Mengen entstand daneben eine in Alkali unlösliche Verb. vom F. 154—155°, die nicht aufgeklärt werden konnte. Derselbe Ester lieferte mit Methylsenföl *Trimethylthiouracil*, $C_7H_{10}ON_2S$ (IV.). Nädelchen aus A.; F. 255—256°; swl. in k. W. u. Ä. (Liebigs Ann. **344**. 19—29. 14/2. 1906. [13/10. 1905.] Hannover. Org.-chem. Lab. d. techn. Hochschule.) Posner.

W. Meigen u. E. Nottebohm, *Über die Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium auf primäre aromatische Amine.* Nach den Unterss. von Meigen u. Normann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2711; C. **1900**. II. 949) u. den der Vff. scheinen aromatische primäre Amine mit einfachem Benzolkern bei der Oxydation mit unterchlorig-, bezw. -bromigsaurem Na stets in Azoverbb. überzugehen, während bei Verbb. mit kondensierten Kernen die Stellung der NH_2-Gruppe insofern von Einfluſs ist, als bei *β*-Derivaten (*β*-Naphtylamin) Azine entstehen, *α*-Derivate, wie *ana*-Aminochinolin u. o-Amino-*ana*-nitrochinolin, keine faſsbaren Prodd. geben. — Bei den in der früher beschriebenen Weise ausgeführten Verss. wurde unterbromigsaures Na statt unterchlorigsaurem Na verwendet; es wurden zu der Chlf.-Lsg. des Amins die doppelte bis dreifache der berechneten Menge einer ca. 20%ig. NaBrO-Lsg. hinzugefügt. — Die Oxydation des *ps-Cumidins* gab *Azo-ps-cumol* vom F. 173 bis 174°. — p-Aminobenzoesäure wird in ws. Lsg. zu *p-Azobenzoesäure* (F. 240°) oxydiert. — Aus p-Aminochinolin in Chlf. wurde durch NaBrO-Lsg. das *Chinolinazin* $C_{18}H_{10}N_4$ (s. Formel) erhalten; gelbe Nadeln aus Eg., schm. oberhalb 420°, fast unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — $C_{18}H_{10}N_4 \cdot H_2PtCl_6$. Bronzegelber, kristallinischer Nd. — Die w. salzsaure Lsg. des Azins gab mit $SnCl_2$ das grüne Zinndoppelsalz eines Reduktionsprod. (Hydroazin?), das durch HNO_2 wieder in das Azin übergeführt wurde. — Bei der Reduktion mit Fe u. Essigsäure entstand eine dunkelrote Lsg., die sich mit konz. H_2SO_4 hellgrün und dann auf Zusatz von W. hellblau färbte, mit konz. HCl eine dunkelviolette, beim Verdünnen mit W. in Hellblau übergehende Färbung gab. Mit konz. HCl und $SnCl_2$ wurde aus der essigsauren Lsg. das oben erwähnte Zinndoppelsalz gefällt. — Bei der Oxydation des nach Claus und Schnell (J. f. pr. Chem. [2] **52**. 108; C. **96**. I. 707) dargestellten *Brom-p-aminochinolins*, dessen Br-Atom nicht, wie Claus u. Schnell annehmen, die m-Stellung, sondern die ana-Stellung einnimmt, entsteht das obige *Azin* $C_{18}H_{10}N_4$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 744—47. 24/2. [14/2.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. Abt. d. phil. Fak.) Schmidt.



C. Loring Jackson und F. W. Russe, *Über o-,p-Dibrom-o-phenylendiamin.* In der Erwartung, daſs ein Br-haltiges o-Phenylendiamin leichter als die nicht bromierte Verb. Tetrabrom-o-chinon in ein Chinoxalin umwandeln würde, haben Vff. versucht, durch Einw. von Br auf o-Phenylendiamin zu einem Tetrabromderivat zu gelangen. Da diese Verss. negativ verliefen, haben Vff. durch Reduktion von 2,4-Dibrom-o-nitranilin (Remmers, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 349) mit Sn und HCl das noch nicht beschriebene *o-,p-Dibrom-o-phenylendiamin* dargestellt. Verss., o-,p-Di-

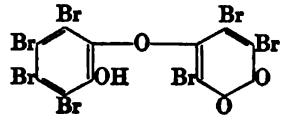
brom-o-phenylendiamin weiter zu bromieren, verliefen gleichfalls negativ. Mit Tetrabrom-o-chinon gibt das Dibromderivat ebensowenig ein Chinoxalin, wie das nicht bromierte Diamin.

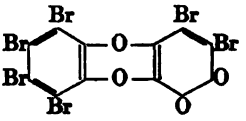
Experimentelles. *o-,p-Dibrom-o-phenylendiamin*, $C_6H_2Br_2^{4,6}(NH_2)_2^{1,2}$, kleine, farblose Prismen (aus verd. A.), rhombische Platten (aus W.), F. 83°. Wird an der Luft dunkel. Bei der Dest. mit Wasserdampf geht es in Form langer, feiner Nadeln über. Ll. in A., l. in Ä., Bzl., Chlf., Eg., wl. in W. Gibt mit h., konz. HCl und h., konz. HBr beim Abkühlen der Lsgg. sich ausscheidende Salze. K., konz. H_2SO_4 löst gleichfalls, die Lsg. scheidet beim Verdünnen mit W. durchscheinende Prismen aus. HNO_3 löst mit roter Farbe. Die Lsg. in konz. HNO_3 verändert sich beim Verdünnen nicht, aus der Lsg. in verd. HNO_3 fällt W. braunroten Nd. Alkalien wirken nicht ein. Hydrochlorid, $C_6H_2Br_2(NH_2)_2 \cdot HCl$, entsteht beim Einleiten von trocknem HCl in eine Lsg. des Diamins in trocknem Bzl. Mkr., rötlich gefärbte Nadeln. Wird durch h. W. zers. Bei analoger Einw. von HBr entsteht das Dihydrobromid, $C_6H_2Br_2(NH_2Br)_2$. Ist sehr unbeständig und gibt auch in einer HBr-Atmosphäre HBr ab. — Wird das Diamin mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht *o-,p-Dibrom-o-phenylendiacetamid*, $C_6H_2Br_2(NHC_2H_3O)_2$. Scheidet sich beim Verdünnen der essigsauren Lsg. mit W. als weißer, flockiger Nd. aus. Kann nicht in der üblichen Weise durch Umkristallisieren gereinigt werden, kristallisiert aber in langen Nadeln, wenn eine verd. Lsg. in Essigsäure unter einer Glasglocke über konz. NH_3 stehen gelassen wird, bis die S. durch die NH_3-Dämpfe neutralisiert worden ist. F. 227—228°, l. in A., Aceton, Chlf., Eg., wl. in Bzl., Lg. L. in konz. Mineralsäure und in h. NaOH. — *o-,p-Dibromdiphenylenchinoxalin* (*o-,p-Dibromphenanthrophenasin*), $C_6H_2Br_2N_2C_2(C_6H_4)_2$. B. 0,2 g des Diamins werden in A. gel. und mit einer Lsg. von 0,15 g Phenanthrenchinon in Essigsäure versetzt. Seidenglänzende, gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 248°, l. in h. Bzl., h. Chlf., swl. in A., Ä., Aceton, Eg., unl. in Lg., W. Konz. HNO_3 wirkt nicht ein, rauchende HNO_3 und konz. H_2SO_4 geben rote Lsgg., Alkalien wirken nicht ein. — *o-,p-Dibromdiphenylchinoxalin*, $C_6H_2Br_2N_2C_2(C_6H_5)_2$, entsteht analog wie das Diphenylenchinoxalin bei Einw. von Benzil auf das Diamin. Lange, weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 149 bis 150°, l. in A., Ä., Chlf., Bzl., h. Eg., unl. in Lg., W. Wl. in konz. HCl. Bei Einw. von konz. HNO_3 entsteht ein Öl und eine gelbe Lsg., aus der sich beim Verdünnen mit W. ein weißer Nd. ausscheidet. Konz. H_2SO_4 gibt eine blutrote Lsg., aus der W. einen weißen Nd. ausfällt. Alkalien wirken nicht ein. (Amer. Chem. J. **35**. 148—54. Febr. 1906. [12/9. 1905.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD-Coll.)

ALEXANDER.

C. Loring Jackson und **F. W. Russe**, *Über gewisse Derivate des Tetrabrom-o-bensochinons*. Wie Vff. schon an anderer Stelle (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 419; C. **1905**. I. 735) ausgeführt haben, entstehen bei Einw. von Ketonen auf Tetrabrom-o-chinon nicht, wie bei den Alkoholen, Additionsprodd., sondern in allen Fällen dieselben Verbb., und zwar der rote Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther, $C_6Br_4O_2 \cdot C_6Br_2O_2$, der braune Hexabromdihydroxybrenzkatechinäther, $C_6Br_4O_2 \cdot C_6Br_2(OH)_2$, und eine neue gelbe Verb., die als *Heptabrom-o-bensochinobrenzkatechinhemiäther*, $C_6Br_4(OH)OC_6Br_2O_2$, identifiziert wurde. Bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen kann jede dieser Verbb. als Hauptprod. der Rk. erhalten werden. Von den untersuchten Ketonen, Aceton, Diäthylketon, Mesityloxyd, Acetophenon u. Benzophenon wirkt nur das letztere in der Kälte nicht ein. (Bei Einw. von Aldehyden auf Tetrabrom-o-chinon — untersucht wurden Önanthol u. Benzaldehyd — scheinen im wesentlichen dieselben Prodd. zu entstehen, wie bei der Einw. von Ketonen.) Daß dem Heptabrom-o-benzochinobrenzkatechinhemiäther die Konstitutionsformel I. zukommt, schließen Vff. daraus, daß bei Einw. von Aceton, verd. A., verd. SS. u. auch beim Stehen an der Luft sehr leicht der Hexabromäther (II.) gebildet wird. Daß

Chinon-O zugegen ist, geht daraus hervor, daſs HNO_3 auf die Verb. nicht einwirkt, wie bei einer Trioxyverb. zu erwarten wäre, u. daſs bei Einw. von Benzoylchlorid

I. 

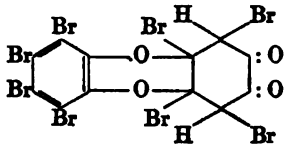
II. 

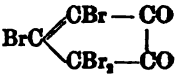
unter Entwicklung eines braunen Gases (Gemisch von Cl_2 und Br_2) ein der Formel $C_{12}Br_7O(OCOC_6H_5)_3$ entsprechendes Derivat entsteht. [Nach GRÄBE (LIEBIGs Ann. **146**. 13) und SCHULZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 652) wirkt Acetylchlorid, bezw. -bromid auf p-Chinone unter B. eines Hydrochinondiacetats u. Entw. von Halogen ein. Letsteres wird durch sekundäre Rkk. mehr oder weniger vollkommen verbraucht.] Tetrabrom-o-chinon selbst gibt mit Benzoylchlorid unter Entw. von Halogen eine Verb., deren Zus. dem *Tetrabrombrenzkatechindibenzoat* entspricht. Der F. dieser Verb. (172—174°) stimmt aber nicht mit dem F. des auf anderem Wege erhaltenen Dibenzoats (197°) überein.

ZINCKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1778) erwähnt eine schwarze Substanz, die er für das Chinhydron hält. JACKSON und KOCH (Amer. Chem. J. **26**. 37; C. **1901**. II. 541) konnten diese Verb. nicht erhalten. Vff. fanden, daſs sie immer gebildet wird, wenn h. Lsgg. von Tetrabrom-o-chinon und Tetrabrombrenzkatechin, am besten in Chlf., gemischt und abkühlen gelassen werden. Ihre Zus. entspricht auffallenderweise einer H_2O-haltigen Verb. $C_6Br_4(OH)_2 \cdot C_6Br_4O_2 \cdot H_2O$. Beim Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel, am besten beim Kochen mit Bzl., zerfällt die Verb. quantitativ entsprechend der Gleichung:

$$3\,C_6Br_4(OH)_2 \cdot C_6Br_4O_2 \cdot H_2O = 2\,C_{12}HBr_7O_4 + 2\,C_6Br_4(OH)_2 + Br_2 + 3\,H_2O$$

in Heptabrombrenzkatechinhemiäther und Tetrabrombrenzkatechin. Die Konstitution dieser Verb. entspricht wahrscheinlich der Formel III.

III. 

IV. 

Die von den Vff. bei der Einw. von Essigsäure auf Tetrabrom-o-benzochinon ermittelten Resultate stehen nicht im Einklang mit den von JACKSON u. KOCH (l. c.) u. JACKSON u. PORTER (Amer. Chem. J. **31**. 114; C. **1904**. I. 801) erhaltenen, die unter sich gleichfalls nicht übereinstimmen. Bei Einw. in der Wärme wurde entweder nur roter Hexabrom-o-chinobrenzkatechinäther oder eine in gelben Nadeln kristallisierende, bei 235—250° unter Zers. schm. Verb. erhalten. Die letztere Verb. entsteht auch bei Einw. von Ameisen-, Propion-, Butter- und Valeriansäure auf Tetrabrom-o-chinon. Sie ist *Diheptabrom-o-chinobrenzkatechinäther*, $(C_6Br_4 \cdot O \cdot C_6Br_3O_2)_2O$, d. h. das dem Heptabrom-o-chinobrenzkatechinhemiäther entsprechende Oxyd. Bei Einw. von Essigsäure in der Kälte wurde eine der Formel $(C_6Br_4O_2)_3 \cdot (C_2H_4O_2)_3$ entsprechend zusammengesetzte farblose Verb. erhalten. Unkontrollierbare Variationen der Versuchsbedingungen scheinen einen wesentlichen Einfluſs auf die Resultate auszuüben.

Verss. zur Darst. von Bromadditionsprodd. des Tetrabrom-o-chinons führten nicht zu dem gewünschten Resultat. Bei Einw. von rauchender HNO_3 und Brom wurden zwei neue Verbb. erhalten, eine wasserl., farblose S. und eine gelbe, bei 142° schmelzende Verb. Die letztere scheint *Tetrabromcyklopenten-o-chinon* (IV.) zu sein. Diese Verbb. sollen noch eingehender untersucht werden.

Experimentelles. *Heptabrom-o-chinobrenzkatechinhemiäther*, $C_6Br_4(OH)O \cdot C_6Br_3O_2$ (I.) wird nahezu rein erhalten, wenn 1 g Tetrabrom-o-chinon mit einer Lsg. von 0,5 g Aceton in 10 g Bzl. 2 Wochen lang stehen gelassen wird. F. 244—245° unter Zers. Der *Hexabromdihydroxybrenzkatechinäther* (Zers.-Punkt 306—307°) (vgl. JACKSON u. KOCH, Amer. Chem. J. **26**. 35; C. **1901**. II. 541) wurde in zwei verschiedenen Formen, als braune, glimmerartige Platten oder Nadeln (aus Nitrobzl.) oder als weiße, asbestartige Nadeln (aus A.) erhalten, die trotz ihres verschiedenartigen Aussehens identisch sind. — Bei einstündigem Kochen der Heptabromverb. mit Benzoylchlorid entsteht *Tribenzoylheptabromdihydroxysemibrenzkatechinäther*, $C_6Br_4(OCOC_6H_5)O \cdot C_6Br_3(OCOC_6H_5)_2$. Kleine, durchscheinende Platten (aus Bzl.), F. 294 bis 296°, scheinbar ohne Zers., l. in Bzl., Nitrobzl., wl. in A., unl. in Lg., W. — *Dibenzoyltetrabrombrenzkatechin*, $C_6Br_4(OCOC_6H_5)_2$, entsteht bei 7-stünd. Erhitzen von 5 g Tetrabrombrenzkatechin mit 10 g Benzoylchlorid. Durchscheinende, quadratische Platten (aus Bzl. + Lg.), F. 197°, l. in Bzl., Chlf., wl. in h. A., unl. in Lg. (Bei kurzem, 5—10 Min. langem Kochen von Tetrabrombrenzkatechin mit Benzoylchlorid wird eine Verb. erhalten, die wahrscheinlich das *Monobenzoat* — lange, weiße Nadeln, aus Bzl., F. 215—216° — darstellt.) Die beim Erhitzen von Tetrabrom-o-chinon mit C_6H_5COCl entstehende, dem Dibenzoat entsprechend zusammengesetzte, aber konstant bei 172—174° schmelzende Verb. enthält wahrscheinlich durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen.

Oktobrom-o-chinhydron (vgl. ZINCKE, l. c.), $C_6Br_4O_2 \cdot C_6Br_4(OH)_2 \cdot H_2O$, glänzende, schwarze Nadeln oder Prismen (aus Chlf.), die sich bei 110° unter B. von Heptabrom-o-chinobrenzkatechinhemiäther und Tetrabrombrenzkatechin zers.; ll. in Ä., l. in Bzl., Chlf. (unter mehr oder weniger weitgehender Zers.), wl. in Lg., unl. in W.

Tetrabrombrenzkatechindiacetat, $C_6Br_4O_2(C_2H_3O)_2$, wurde zum Vergleich mit den bei Einw. von Essigsäure auf Tetrabrom-o-chinon entstehenden Prodd. durch einstündiges Kochen von Tetrabrombrenzkatechin mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Farblose, quadratische Platten (aus Bzl.), F. 215—216°, l. in Chlf., wl. in A., Bzl., Ä., unl. in Lg., W. — *Additionsprod. aus Tetrabrom-o-chinon und Essigsäure*, $(C_6Br_4O_2)_2(C_2H_4O_2)_3$, weiße, rhombische Platten (aus Eg.), rötet sich beim Erhitzen auf mehr als 50°, ohne unterhalb 300° zu schmelzen. Bei zehnmaligem Umkristallisieren aus Bzl. geht es in *Diheptabrom-o-chinobrenzkatechinäther*, $(C_6Br_4O \cdot C_6Br_3O_2)_2O$, über, lange, gelbe Nadeln (aus Bzl.), die an der Luft weiß werden, ohne ihren Zersetzungspunkt (235—250°) zu verändern, aus Ä. oder A. werden weiße Kristalle erhalten. Wss. NaOH wirkt zers. — *Tetrabromcyklopenten-o-chinon* (IV.), große, scheinbar monokline Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 142° ohne Zers., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., unl. in W. Wss. NaOH wirkt in der Kälte nicht ein, zers. aber beim Erwärmen, scheinbar unter B. von unterbromiger S. Beim Kochen mit 3,5-Dibrom-1,2-phenylendiamin in alkoh. Lsg. werden kleine, farblose Nadeln erhalten, deren Br-Gehalt der Formel $C_5Br_2(N_2C_6H_3Br_2)_2$ entspricht. Sie schwärzen sich bei 308°, ohne zu schmelzen, und geben mit konz. H_2SO_4 die für Chinoxaline charakteristische Rotfärbung. — Versss., durch Einw. von o-Diaminen auf Tetrabrom-o-chinon zu Chinoxalinen zu gelangen (vgl. das vorst. Ref.) verliefen negativ. (Amer. Chem. J. **35**. 154—87. Febr. 1906. [12/9. 1905.] Cambridge, Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.) ALEXANDER.

E. Mohr, *Phenylbenzoylharnstoff*. (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] **72**. 305; C. **1905**. II. 1534.) Ergänzung zur Literaturangabe. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 207. 10/2. Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

Léo Vignon, *Diazoverbindungen der Diamine* (*Phenylendiamin*, *Benzidin*). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 126—29. 20/2. — C. **1906**. I. 552.) DÜSTERBEHN.

St. von Niementowski, *Über o-Azoacetanilid.* R. WILLSTÄTTER u. A. PFANNENSTIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2351; C. **1905**. II. 548) haben *o-Azoacetanilid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, durch Acetylieren von o-Azoanilin dargestellt. Vf. teilt nun mit, daſs er bereits 1896 dieselbe Verb. erhalten hat, u. zwar bei der Einw. von Zinkstaub auf die Lsg. von o-Nitroacetanilid in Eg. Die Ausbeute war wechselnd und betrug nicht über 10% des Ausgangsmaterials. Die Eigenschaften stimmten mit den jetzt von WILLSTÄTTER und PFANNENSTIEL angegebenen überein; nur erhielt Vf. den Körper nicht in Prismen, sondern in Nadeln; diese Differenz ist wohl auf die Anwendung verschiedener Kristallisationssolvenzien zurückzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 742—44. 24/2. [10/2.] Lwów. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Fritz Ullmann u. Albert Stein, *Über Diphenylendioxyd.* (Vorläufige Mitteilung.) (*7. Beitrag zur katalytischen Wirkung des Kupfers.*) Aus den Alkalisalzen der Phenole u. aromatischen Bromderivaten haben ULLMANN u. SPONAGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2211; C. **1905**. II. 321) bei Verwendung von Cu als Katalysator Phenyläther erhalten. Nach den Verss. der Vff. läſst sich der nach diesem Verf. dargestellte o-Oxyphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$, nicht in das Diphenylendioxyd (I.) überführen. Man erhält aber diese Verb. aus dem o-Dioxyphenyläther, $HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. — Während sich beim Erhitzen von Brenz-

I. $C_6H_4 \langle {O \atop O} \rangle C_6H_4$ II. $C_{10}H_6 \langle {O \atop O} \rangle C_{10}H_6$

katechin mit HBr kein Diphenylendioxyd bildet, kann das 2,3-Dioxynaphtalin, $C_{10}H_6(OH)_2$, in analoger Weise zu Dinaphtylendioxyd (II.) kondensiert werden.

Bei 2—2½-stdg. Erhitzen von 12,4 g Guajakol, 15,6 g Brombenzol, 5,6 g KOH u. 0,1 g Kupferpulver auf 220—230° oder durch 4-stdg. Erhitzen von 9,4 g Phenol, 9,4 g o-Bromanisol, 2,8 g KOH u. 0,1 g Cu auf 190—215° erhält man den *o-Methoxyphenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$; Nadeln aus Lg., F. 78°, Kp. 288°; unl. in W., ll. in Ä., Bzl. und A.; ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Der *o-Oxyphenyläther*, $C_{12}H_{10}O_2$, wird aus der sd. Bzl.-Lsg. der Methoxyverb. und $AlCl_3$ erhalten; Tafeln aus Lg., F. 107°; wl. in sd. W. und Lg., ll. in sd. A. und sd. Ä.; ist mit Wasserdampf flüchtig; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rötlich unter gleichzeitiger Trübung. — 9,3 g Guajakol, 2,8 g KOH, 9,3 g Bromanisol und 0,4 g Cu geben bei ½-stdg. Erhitzen auf 180—190° den *o-Dimethoxyphenyläther*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2O$; Blättchen aus Lg., F. 78°, Kp. 330—331°; unl. in W.; ll. in A. und Ä.; wl. in k. Lg. — Aus der Dimethoxyverb. und $AlCl_3$ entsteht in wenig Bzl. bei 120—135° der *o-Dioxyphenyläther*, $C_{12}H_{10}O_3$; Nadeln aus sd. W.; fast farbl. Tafeln aus Lg., F. 121°; ll. in sd. W., A. und Bzl., l. in sd. Lg.; die durch $FeCl_3$ hervorgerufene Blaufärbung der wss. Lsg. wird schnell miſsfarbig. — Beim Erwärmen der Dioxyverb. mit $POCl_3$ u. darauf folgender Dest. bilden sich nur geringe Mengen *Diphenylendioxyd* (I.), beim Erhitzen des Dioxyäthers mit NaOH nur Spuren dieses Körpers. Er wird durch 4-stdg. Erhitzen der Dioxyverb. mit HBr (D. 1,49) und wenig roten P auf 180—190° in 87% Ausbeute oder aus der Dimethoxyverb. und HBr bei 170—190° erhalten; asbestähnliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 119°; ll. in Bzl., Ä., A.; ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. — Das *2,3-Dinaphtylendioxyd* (II.) bildet fast farblose, bei 326° schm. Blättchen; die Lsgg. in Pyridin oder Toluol fluoreszieren blau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 622—25. 24/2. [8/2.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Ph. Chuit u. Fr. Bolsing, *Über die beiden Homosalicylaldehyde des m-Kresols.* (Vgl. S. 933.) Der von TIEMANN und SCHOTTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 773)

nach dem Verf. von TIEMANN u. REIMER aus m-Kresol dargestellte fl. m-Homosalicylaldehyd, Kp. 222—223°, ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von Methylphenol-3-methylal-4 und Methylphenol-3-methylal-2, in dem letzteres vorherrscht. Eine Trennung der beiden Aldehyde gelingt durch Ausnutzung eines geringen Unterschiedes in der Acidität der beiden Verbb. oder der verschiedenen Löslichkeit ihrer Ca- und Ba-Salze. Unterwirft man das Aldehydgemisch zusammen mit einer wss. Sodalsg., die zur Neutralisation der gesamten Aldehydmenge ausreicht, der Wasserdampfdest., so geht ein in der Hauptsache aus dem Isomeren vom F. 32° bestehendes Öl über. Schüttelt man das Aldehydgemisch mit k. W. unter allmählichem Zusatz von Natronlauge, so wird zuerst der Aldehyd vom F. 59° gebunden. Versetzt man eine h. verd. Natronsalzlsg. des Aldehydgemisches allmählich mit einer h. verd. $CaCl_2$-, bezw. $BaCl_2$-Lsg., so kristallisiert im ersteren Fall das Ca-Salz des Isomeren vom F. 32°, im letzteren Fall das Ba-Salz des Isomeren vom F. 59° aus. — Die Konstitution dieser beiden Aldehyde ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen $KMnO_4$ und schm. KOH.

Methylphenol-3-methylal-4 (α-m-Homosalicylaldehyd), $C_9H_{10}O_2 = CH_3^1 \cdot C_6H_3(OH)^3 \cdot CHO^4$, weiße Nadeln aus A., F. 59—59,8°, Kp_{732}. 219—221°, relativ wl. in k. A., zl. in h. W., ll. in den üblichen Lösungsmitteln, kristallisiert leicht aus h. W. in langen, weißen Nadeln, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, Geruch sehr angenehm, dem des reinen Salicylaldehyds sehr ähnlich. Wird durch $FeCl_3$ violett, durch Alkalien gelb gefärbt, bildet eine kristallinische, sich mit h. W. zers. Bisulfitverb. Liefert beim Schmelzen mit KOH α-m-Homosalicylsäure, F. 176°; Acetylderivat, $C_6H_4O_2(C_2H_3O_2)$, weiße Nadeln aus W., F. 125—126°. Die alkal. Lsgg. des Aldehyds werden durch Sättigen mit CO_2 zerlegt. Die Salze sind wenig beständig und werden durch sd. W., sowie im Trockenschrank bei 100° zers., so daß eine direkte Best. des Kristallwassers unmöglich ist; sie sind mit Ausnahme des Ba-Salzes weniger stark gefärbt als die Salze des anderen Aldehyds. — $C_9H_7O_2 \cdot Na + H_2O$, durch Fällen der neutralisierten Lsg. des Aldehyds in verd. h. Natronlauge mit NaCl oder durch Neutralisieren der alkoh. Aldehydlsg. mit Natronlauge, hellgelbe Blättchen, ll. in W., wl. in Ggw. von überschüssigem NaOH oder NaCl. — K-Salz, durch Ausfällen der wss. Salzlsg. mittels NaCl (nicht KCl) oder durch Neutralisieren der alkoh. Aldehydlsg. unter Zusatz von Ä., hellgelbe Blättchen, ll. in W. und A. — $(C_9H_7O_2)_2Ca + H_2O$, durch Fällen der h. verd. Lsg. des Na-Salzes mit $CaCl_2$, hellgelbe Nadeln. — $(C_9H_7O_2)_2Ba + H_2O$, kleine, gelbe Kristalle. — *Oxim*, $C_9H_9O_2N$, weiße Blättchen aus 50%ig. A., F. 108,5—109°, ll. in k. A. und Bzl., fast unl. in PAe. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}ON_2$, weiße Blättchen aus A., F. 160—160,5°. — *Semicarbazon*, $C_9H_{11}O_2N_3$, weiße, am Licht sich rosa färbende Blättchen, F. 254°, nach dem Wiedererstarren 272°, swl. in A. — *Methyläther*, $C_9H_{10}O_2$, weiße Nadeln, F. 42—43°, Kp_{730}. 263—264°, ll. in A. und Bzl., wl. in h. W., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, färbt sich nicht mit $FeCl_3$; Geruch in der Kälte schwach, in der Hitze dem des nichtmethylierten Aldehyds gleichend. Bildet eine in W. ll. kristallinische Bisulfitverb. Liefert bei der Kalischmelze α-m-Homosalicylsäure, bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ 3-Methoxyterephtalsäure, F. zwischen 270 und 280°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens; Dimethylester, F. 71,5°. *Oxim des Methyläthers*, $C_9H_{11}O_2N$, weiße Nadeln aus verd. A., F. 122,8—123,5°.

Methylphenol-3-methylal-2 (β-m-Homosalicylaldehyd), $C_9H_{10}O_2 = CH_3^1 \cdot C_6H_3(OH)^3 \cdot CHO^2$, blaßs gelblichweiße Kristalle aus A., F. 31,4—31,9°, Kp_{732}. 228—229,3°, ll. in Bzl., wl. in PAe., kristallisiert aus W. sehr langsam in langen, weißen Nadeln, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, bildet mit Bisulfit eine feste, sich mit h. W. sehr leicht zers. Verb., färbt die Haut stark gelb. Wird durch $FeCl_3$ violett, durch Alkalien gelb gefärbt; die alkal. Lsgg. werden durch CO_2 zerlegt. Geruch weniger angenehm als der des ersteren Aldehyds, in sehr verd. Zustande etwas an Jodoform

erinnernd. Liefert bei der Kalischmelze in sehr geringer Ausbeute β-m-Homosalicylsäure, F. 168—169°. Die Salze gleichen denen des ersteren Aldehyds, sind aber stärker gefärbt als diese. — $C_9H_7O_2 \cdot Na + H_2O$, gelbe, in feuchtem Zustande sich rasch oxydierende Blättchen, ll. in A., swl. in W. in Ggw. von überschüssigem NaOH oder NaCl. — K-Salz, gelbe, an der Luft sich rasch oxydierende Blättchen. — $(C_9H_7O_2)_2Ba + H_2O$, dunkelgelbe Nadeln, verlieren ihr Kristallwasser über H_2SO_4. — $(C_9H_7O_2)_2Ca + H_2O$, hellgelbe Nadeln, verlieren ihr Kristallwasser weder über H_2SO_4, noch bei 55°. — *Oxim*, $C_9H_9O_2N$, weiße Nadeln aus sd. W., F. 111 bis 112°, ll. in A. — *Phenylhydrason*, $C_{14}H_{14}ON_2$, hellgelbe Blättchen aus A., F. 170,2 bis 171,4°. — *Semicarbason*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$, farblose Blättchen aus A., F. 214°, nach dem Wiedererstarren 244°, swl. in A. — *Methyläther*, $C_{10}H_{10}O_2$, weiße, am Licht sich rasch gelb färbende Nadeln aus PAe., F. 41,5—42°, Kp_{722}. 244—250°, zl. in h. PAe., bildet eine kristallinische, in W. ll. Bisulfitverb.; Geruch gleicht dem des nichtmethylierten Aldehyds, ist aber weniger kräftig. Liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ *3-Methoxy-o-toluylsäure*, $C_9H_{10}O_3$, weiße Nadeln aus W., F. 139°, zl. in h. W., färbt sich nicht mit $FeCl_3$; der Methylester ist fl. — *Oxim des Methyläthers*, $C_{10}H_{11}O_2N$, weiße Nadeln aus W., F. 118,5—119,5°, ll. in A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 129—43. 20/2. Genf. Lab. der Firma Chuit, Naef & Cie.) Düsterbehn.

Harald Lundén, *Über amphotere Elektrolyte.* Vf. stellt die bisher erhaltenen Resultate zusammen und diskutiert sie, besonders die zahlreichen Unterss. von Hantzsch. Es wird versucht, die amphoteren Eigenschaften der Oximgruppe mittels einwandfreier Methoden möglichst genau festzustellen. Die Änderung der *K.K.* mit der Temperatur wird in einigen Fällen gemessen. Vf. stellt orientierende Verss. über die gleichzeitige Neutralisation der beiden Gruppen eines amphoteren Elektrolyten (Salzbildung nach dem Schema: $KNO_3 + HROH \rightleftharpoons NO_3RK + H_2O$) an und stellt die bisher untersuchten schwachen Elektrolyte ($K < 6 \times 10^{-7}$) und die amphoteren Elektrolyte unter Neuberechnung der *K.K.* zusammen.

Die *K.K.* von *o-Aminobensoesäure*, *β-i-Asparagin* und *Acetoxim* werden bestimmt durch die Best. des Hydrolysegrades der Chloride mittels der Äthylacetatkatalyse. Gleichzeitig wird die Reaktionsgeschwindigkeit von HCl in verschiedenen Konzentrationen bestimmt. (Temperaturgebiet 12—37°.) Als Wert des Exponentialkoeffizienten der Arrheniusschen Temperaturformel für HCl findet Vf. 8530. Die Natur der Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffkonzentration ist für verd. und konz. Lsgg. dieselbe. Also hat die Neutralsalswrkg. in verd. Lsgg. nicht aufgehört. Sie wird durch die Dissociationsverminderung kompensiert.

Für die o-Aminobenzoesäure steigt $k_v \times 10^{12}$ (die *K.* als Base) von 0,62 bei 12,4° auf 2,69 bei 36,9°; für β-i-Asparagin von 0,74 bei 15,8° bis auf 3,07 bei 34,95°; für Acetoxim von 0,305 bei 16,1° auf 1,394 bei 35,8°. Für die o-Aminobenzoesäure ist die Dissociationswärme als Base 10300 (±150) g-Kal., die Neutralisationswärme 3410 (±50) g-Kal.

Vf. mißt die Leitfähigkeit der o-Aminobenzoesäure zwischen 15 und 45°. Das Leitvermögen des W. ($1{,}2—1{,}5 \times 10^{-6}$ bei 15°) wird nicht abgezogen. λ_∞ bei 25° wird zu 379 angenommen. Vf. schätzt die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $C_6H_4COOHNH_3^{\cdot}$ zu 38, den Wert von λ_∞ von $C_6H_4NH_2COO' - C_6H_4COOHNH_3^{\cdot}$ also zu 70. Die scheinbare Ostwaldsche Konstante k_v wird berechnet. Die Konstante $\frac{k_v \cdot k_v}{K_\infty}$ ist von der Temperatur unabhängig, 129×10^{-5}. Die Neutralisationswärme der o-Aminobenzoesäure als S. wird zu 10400 (±100) g-Kal. berechnet und ist zu 10480 g-Kal. gefunden.

Vf. mißt den Hydrolysegrad der Ba-Salze von β-i-Asparagin und Acetoxim

(als SS.) durch Saponifikation von Äthylacetat zwischen 14 und 40°. Für die Verseifung durch $Ba(OH)_2$ erhält Vf. den Exponentialkoeffizienten der ARRHENIUSschen Temperaturformel zu 5500. $10^{12}\ k_v$ steigt für Acetoxim von 0,382 bei 14,4° bis auf 1,016 bei 40,0°, für β-i-Asparagin steigt $k_v \times 10^9$ von 0,69 bei 14,8° auf 3,15 bei 40,0°. Die Dissociationswärme ist für Acetoxim 6600 (±200), für Asparagin 10800 (±400) g-Kal., die Neutralisationswärmen 7000 (±200), bezw. 2800 (±200) g-Kal. $\frac{k_b \cdot k_s}{K_w}$ hat denselben Temperaturkoeffizienten wie k_v. Für Acetoxim ist k_b und k_s von der gleichen Größenordnung, die Lsg. reagiert also neutral. Ein neutral reagierender Elektrolyt kann also Salze von geringer Hydrolyse bilden. Alle extremschwachen Elektrolyte scheinen einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten zu haben (cf. das Anwachsen der drei Werte von k_b mit der Temperatur). Alle bisher ausgeführten Leitfähigkeitsbestst. an Elektrolyten mit K-Werten unter 10^{-8} haben zu unrichtigen Konstanten geführt. Vf. gibt der Hydrolysebest. durch Katalyse oder Saponifikation den Vorzug vor allen anderen.

Vf. stellt die bisher relativ sicher bestimmten Werte der k_b und k_s bei verschiedenen Temperaturen, sowie die Dissociations- und Neutralisationswärmen für eine große Reihe von SS., Basen u. amphoteren Elektrolyten kritisch mit ausführlichen Literaturangaben zusammen. Zwischen der Größe von K und der Dissociationswärme besteht keine Parallelität. Man darf nicht, wie HANTZSCH, von abnorm großen Temperaturkoeffizienten der Pseudosäuren sprechen, da alle schwachen Elektrolyte, also auch die von HANTZSCH untersuchten, sehr große Temperaturkoeffizienten haben. Mittels der WALKERschen Theorie der amphoteren Elektrolyte kann man nicht die gleichzeitige Existenz von geringer Hydrolyse und geringem Leitvermögen erklären; denn die Verminderung der Leitfähigkeit einer Verb. durch Verminderung der H'-, bezw. OH'-Konzentration mittels einer basischen, bezw. sauren Gruppe wird durch die zusammengesetzten Anionen und Kationen kompensiert. Eine Erklärung durch Umlagerung wird nicht möglich, wenn man annimmt, daß die Verb. eine gewöhnliche S., bezw. Base ist. Sie ist entweder ein amphoterer Elektrolyt (Oximketone), oder sie gibt mit NaOH, bezw. HCl Salze, die von einer konstitutiv verschiedenen Verb. abstammen (Nitroverbb.).

Vf. bestimmt schließlich die Löslichkeit von o-Aminobenzoesäure in Lsgg. von $Ba(NO_3)_2$, $BaCl_2$, KJ, KNO_3 u. KCl bei 25 und 28°. Nur bei $Ba(NO_3)_2$ ist die relative Löslichkeitserhöhung der Salzkonzentration proportional. Bei den anderen Salzen scheint sich die aussalzende Wrkg. und eine Salzbildung (Neutralisation der beiden Gruppen des amphoteren Elektrolyten) zu superponieren. Die Lösungswärme in reinem W. ist gleich −6600 (±150) g-Kal. Die Kurven: Salznormalität—relative Löslichkeitserhöhung haben ein Maximum, das bei um so kleinerer Konzentration liegt, je kleiner die Löslichkeitserhöhung ist. Zwischen der Löslichkeitsbeeinflussung und der Neutralsalzwrkg. bei Katalyse und Saponifikation von Äthylacetat besteht eine Parallelität. (Z. f. physik. Ch. **54**. 532—68. 13/2. 1906. [Juli. 1905.] Stockholm. Physik. Inst. d. Högskola.) W. A. ROTH-Berlin.

A. und L. Lumière und H. Barbier, *Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf die aromatischen Glycine.* Phenylglycin reagiert mit Chloräthylcarbonat in Ggw. von Soda- oder Natriumacetatlsg. unter B. von *Phenylurethanessigsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$ = $COOH \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5 \cdot COOC_2H_5$, farblose, sehr dickliche Fl., sd. nicht unzers., erstarrt nicht in einer Kältemischung, wl. in W., ll. in A. u. Ä. $C_{11}H_{12}O_4N \cdot Na$, Kristalle aus h. A., F. 231°, ll. in W. $C_{11}H_{12}O_4N \cdot Ag$, weißes Kristallpulver aus h. W., wl. in h. W. — *Phenylurethanacetamid*, $C_{11}H_{14}O_3N_2$ = $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5 \cdot COOC_2H_5$, aus Phenylglycinamid und Chloräthylcarbonat in Ggw. von Natriumacetatlsg., weißes Kristallpulver aus A., F. 124°, wl. in k. W., ll. in A.

Liefert beim Kochen mit verd. HCl Phenylurethanessigsäure, beim Kochen mit verd. Natronlauge Phenylglycin und Phenylhydantoin vom F. 191°. — *Phenylurethanessigsäureäthylester*, $C_{13}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5COO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5 \cdot COOC_2H_5$, aus Phenylglycinäthylester und Chlorkohlensäureäthylester in Ggw. von Natriumacetatlsg. oder durch Esterifizierung der Phenylurethanessigsäure mittels A. in Ggw. von H_2SO_4, dickliche Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, Kp_{14}. 187—188°, sd. unter n. Druck oberhalb 300° unter Zers., unl. in W., l. in allen Verhältnissen in A. und Ä. — *p-Toluylurethanacetamid*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$, weiße Kristalle, F. 153°, wl. in A. u. Ä. — *p-Phenetidurethanacetamid*, $C_{13}H_{18}O_4N_2$, weiße Nadeln, F. 140°, unl. in W., ll. in A. — *Antipyryluretanacetamid*, $C_{16}H_{20}O_4N_4$, weiße Nadeln, F. 181°, l. in W., ll. in A. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**. 123—26. 20/2.) DÜSTERBEHN.

John Joseph Sudborough u. **Thomas Campbell James**, *α-Chlorzimtsäuren*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc.; C. **1905**. I. 1240.) *α,β-Dichlor-β-phenylpropionsäure* wird am besten durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Zimtsäure in CS_2 dargestellt; der *Methylester* läßt sich nicht gut durch Chlorieren von Zimtsäureester, sondern nur durch Verestern der Dichlorsäure gewinnen. Der früher als Fl. beschriebene *Äthylester* wurde jetzt als weiße, kristallinische M. vom F. 30—31° erhalten, die aus PAe. in Prismen kristallisiert. Die Trennung der *α-Chlorzimtsäure* und *α*-Chlorallozimtsäure läßt sich am besten durch die Ba-Salze analog der früher (J. Chem. Soc. London **83**. 673; C. **1903**. II. 114) für die entsprechenden Bromsäuren beschriebenen Methode erreichen. Die *α*-Chlorallozimtsäure geht im Sonnenlicht oder beim Erhitzen in *α*-Chlorzimtsäure über, doch findet die Umwandlung langsamer statt, als bei den entsprechenden Bromsäuren. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff mit Alkali aus den *α*-Halogenzimtsäuren findet schneller statt, als bei den Allosäuren. Das Erhitzen der *α*-Chlorzimtsäure mit 20%ig. Kalilauge ist eine geeignete Methode zur Darst. von *Phenylpropiolsäure*.

α-Chlorzimtsäuremethylester, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot COOCH_3$, entsteht gut durch Veresterung mit Methylalkohol, der 4% HCl enthält. Farblose Prismen aus PAe.; F. 33—33,5°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *α-Chlorzimtsäurechlorid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot COCl$. Aus 15 g S. und 18 g PCl_5. Nadeln aus PAe.; F. 32,5°; Kp_{22}. 156°. — *α-Chlorzimtsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem Chlorid mit konz. NH_3. Platten aus A.; F. 121—122°. *Anilid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln aus A.; F. 116—116,5°. *p-Toluidid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3$. Prismen aus A. oder Platten aus Bzl.; F. 116°. *o-Toluidid*. Prismen aus A.; F. 78°. *α-Naphtalid*, $C_6H_5 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Nadeln aus Bzl. oder A.; F. 134°. *β-Naphtalid*. Prismen aus Bzl. oder Platten aus A.; F. 139°.

α-Chlorallozimtsäurechlorid. Aus der Allosäure und PCl_5 in Chlf.-Lsg. Gelbes Öl. *Amid*, C_9H_8ONCl. Weiße Nadeln aus Bzl.; F. 134°. *Anilid*, $C_{15}H_{12}ONCl$. Nadeln aus verd. A.; F. 138—139°. *p-Toluidid*, $C_{16}H_{14}ONCl$. Prismatische Nadeln aus verd. A.; F. 132°. (J. Chem. Soc. London **89**. 105—15. Januar. Aberystwyth. Univ. College of Wales.) POSNER.

Hans Stobbe, *Die Farbe der Methoxyderivate von Mono-, Di- und Triphenylfulgiden. (15. Abhandlung: Über Butadiënverbindungen.)* (Mitbearbeitet von **A. Lenzner**, **K. Kautzsch**, **Th. Badenhausen**, **R. Nettel**, **E. Benary**.) In ähnlicher Weise wie für die nitrophenylierten (vgl. S. 761) wird jetzt für die *methoxyphenylierten Fulgide* Körperfarbe und Absorptionsspektrum tabellarisch angegeben. Es handelt sich dabei um die Fulgide folgender drei Klassen von Fulgensäuren:

I. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot CO_2H$ / $(CH_3)_2C : C \cdot CO_2H$

II. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot CO_2H$ / $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO_2H$

III. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot CO_2H$ / $(C_6H_5)_2C : C \cdot CO_2H$

Die Darst. der SS. beruht auf der Kondensation von *Dimethyl-*, *Phenyl-*, bezw, *Diphenylitakonsäureester* mit *o-*, bezw. *p-Methoxybensaldehyd*. Der Eintritt von Methoxyl bewirkt bei sämtlichen Fulgiden eine Vertiefung der Lösungsfarbe; bei den p-Methoxyverbb. ist sie etwas größer, als bei den o-Verbb.; die Absorptionsbande rückt infolge Eintritts von p-Methoxyl um 21, von o-Methoxyl um 16 Wellenlängen nach dem roten Spektrenteile. Sehr auffällig ist wiederum die Farbvertiefung durch Vermehrung der Phenylgruppen. Beim Übergang von Klasse I. zu II. oder von II. zu III. vergrößert sich die Absorptionsbande um ca. 42 Wellenlängen für die o-methoxylierten, um ca. 49 Wellenlängen für die p-methoxylierten Fulgide. Der Ersatz von Methoxyl durch Äthoxyl ist ohne Einfluß auf die Farbe.

α-p-Methoxyphenyl-δ,δ-dimethylfulgensäure, $C_{15}H_{16}O_5$, weiße Körner (aus 80%ig. Essigsäure), F. 226—227° (Zers.), ll. in Eg., schwerer in Chlf., Ä., A. — *Entsprechendes Fulgid*, $C_{15}H_{14}O_4$, gelbe Kristalle (aus PAe.), F. 114,5°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton, schwerer in Ä. — *α-p-Methoxyphenyl-δ-phenylfulgid*, $C_{19}H_{14}O_4$, hellorangefarbene Kristalle (aus Ä.), F. 144—147°. — *α-p-Methoxyphenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure*, $C_{25}H_{20}O_5$, kristallisiert aus Chlf. in weißen Nadeln mit 1 Mol. Chlf., F. ca. 211°, aus Bzl. in gelblichen Nadeln mit 1 Mol. Bzl.; die Chlf.-, bezw. Bzl.-freie Verb. ist gelb. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{25}H_{18}O_5 + C_2H_6O$, weiße Kristalle (aus A.). Ba-Salz, $Ba \cdot C_{25}H_{18}O_5 + 4H_2O$, verliert bei 100° 3 Mol. H_2O, das vierte bei 160°. Ag-Salz, $Ag_2 \cdot C_{25}H_{18}O_5$, weiß. — *Entsprechendes Fulgid*, $C_{25}H_{16}O_4$, orangerote Blättchen (aus CS_2), F. 194°, wird durch Alkalien und Piperidin leicht in Salze der Fulgensäure verwandelt. — *α-o-Methoxyphenyl-δ,δ-dimethylfulgensäure*, $C_{15}H_{16}O_5$, farblose Kristalle (aus 30%ig. Essigsäure), F. 200° (Zers.), ll. in Aceton, Eg., schwerer in Ä., A., Chlf. — *Entsprechendes Fulgid*, $C_{15}H_{14}O_4$, gelbe Kristalle (aus CS_2), CS_2-haltig und an der Luft verwitternd, F. 97,5°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf., PAe., schwerer in Ä., CS_2. — *α-o-Methoxyphenyl-δ,δ-diphenylfulgensäure*, $C_{25}H_{20}O_5$, schwachgelbe Prismen (aus A.) mit 1 Mol. A., verwittert an der Luft. Die A.-freie Verb. färbt sich bei 205° rot und schm. bei 229—231° (Zers.), ll. in A., Eg., schwerer in Ä., swl. in CS_2, Bzl., Chlf., PAe. $Na_2 \cdot C_{25}H_{18}O_5$, farblose Nadeln. — *Entsprechendes Fulgid*, $C_{25}H_{18}O_4$, dunkelrote Kristalle, F. 200° nach vorheriger Erweichung, ll. in Chlf., wl. in Bzl., Ä. — *α-o-Äthoxytriphenylfulgensäure*, $C_{26}H_{22}O_5$. B. aus o-Äthoxybenzaldehyd und Diphenylitakonsäureester durch Natriumäthylat. Hellgelbe Kristalle (aus A.) mit 1 Mol. A., verwittert an der Luft, ll. in Ä., Chlf., Eg., A. Na-Salz, $Na_2 \cdot C_{26}H_{20}O_5$, kristallisiert aus A. mit 2 Mol. A.; das wasserfreie Salz nimmt an der Luft $6H_2O$ auf. — *Entsprechendes Fulgid*, $C_{26}H_{20}O_4$, rubinrote Kristalle, F. 181°, ll. in Chlf., Bzl., A.; durch Alkalien und Piperdin entstehen Salze der Fulgensäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 761—69. 27/2. [10/2.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.

Hans Stobbe und **Th. Badenhausen**, *Anomalien bei der Synthese von Fulgensäuren.* (*16. Abhandlung: Über Butadiënverbindungen.*) (Vgl. das vorstehende Ref.) Im allgemeinen lassen sich unsymmetrisch substituierte Fulgensäuren auf verschiedene Weise darstellen, z. B.:

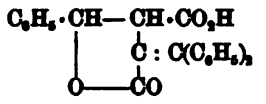
$$\left.\begin{array}{l} (CH_3)_2CO + CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ (CH_3)(C_6H_5)C : C(-CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array}\right\} \longrightarrow \left\{ (CH_3)_2C : C \cdot CO_2H \atop (CH_3)(C_6H_5)C : C \cdot CO_2H \right.$$

oder:

$$\left.\begin{array}{l} (CH_3)(C_6H_5)CO + (CH_3)_2C : C(-CO_2 \cdot C_2H_5)(-CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array}\right\} \longrightarrow \left\{ (CH_3)_2C : C \cdot CO_2H \atop (CH_3)(C_6H_5)C : C \cdot CO_2H \right.$$

Diese Regel erleidet eine Ausnahme für die *α,δ,δ*-Triphenylfulgensäure, $HO_2C \cdot C[: CH(C_6H_5)] \cdot C[: C(C_6H_5)_2] \cdot CO_2H$. Diese S. entsteht aus Benzaldehyd u. *γ,γ*-Diphenylitakonsäureester in A. durch Einw. von Natriumäthylat in guter Ausbeute.

Dahingegen führt die Einw. von *Benzophenon* auf *Monophenylitakonsäureester* in Ä. bei Ggw. von Natriumäthylat nicht zur Triphenylfulgensäure, sondern es entsteht eine isomere Säure $C_{24}H_{18}O_4$ (weiße Nadeln, F. 203—205°, ll. in organischen Mitteln), welche den Charakter einer Laktonsäure besitzt, bei der Oxydation keinen Benzaldehyd und keine Benzoesäure, wohl aber Benzophenon liefert und wohl als *α-Diphenylmethylen-γ-phenylparakonsäure* (s. nebenstehende Formel) anzusprechen ist. Durch sd. Alkali- oder Natriumäthylatlsg. wird die S. in *Triphenylfulgensäure* verwandelt. Dies berechtigt zu der Annahme, daß allgemein bei der Kondensation von Bernsteinsäureestern mit Aldehyden oder Ketonen mittels Natriumäthylats γ-Oxydicarbonsäuren oder Laktonsäuren als Zwischenprodd. auftreten. Den Grund dafür, daß aus Benzophenon, Phenylitakonsäureester und Natriumäthylat nicht die Triphenylfulgensäure entsteht, muß man in der Beständigkeit der entstehenden Parakonsäure gegen Natriumäthylat bei der Versuchstemperatur erblicken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 769 bis 772. 24/2. [10/2.] Leipzig. Univ.-Lab.) PRAGER.



Julius Berend Cohen u. **Israel Hyman Zortman**, *Die Beziehung von Stellungsisomerie zur optischen Aktivität.* V. *Die Drehung der Menthylester der isomeren Dibrombenzoesäuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 358.) *2,3-Dibrombenzoesäure* wurde aus 3-Nitro-o-toluidin gewonnen. F. der reinen S. 149—150°. Die S. wurde in das *Chlorid* (F. 60—62°) übergeführt und daraus mit Menthol der *Menthylester*, $C_{17}H_{22}O_2Br_2$, gewonnen und im Vakuum destilliert. F. 49—52°. D^{20}. 1,4170. α_D = —17,03° (l = 0,302 dcm). — *2,4-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus 2,4-Nitrotoluidin analog). D^{20}. 1,4023. α_D = —21,94° (l = 0,302 dcm). Die *Säure* schm. bei 164—166°, das *Chlorid* bei 43—45°. — *2,5-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus 2,5-Nitrotoluidin). F. 42—44°. D^{20}. 1,3821. α_D = —21,27° (l = 0,302 dcm). Die *Säure* schm. bei 150—151°, das *Chlorid* bei 39—41°. — *2,6-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus 2,6-Dinitrotoluol). Farblose Nadeln aus A. F. 151—152°. α_D = —1,46° (3,9104 g in 25,07 ccm Bzl., l = 2 dcm). Die *Säure* bildet hexagonale Platten, F. 146—147°, das *Chlorid* Nadeln aus Lg., F. 39—42°. — *3,5-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus 3-Brom-p-toluidin). D^{20}. 1,4114. α_D = —23,26° (l = 0,302 dcm). Die *Säuren* schm. bei 213—214°, das *Chlorid* bei 41 bis 42°. — *3,4-Dibrombenzoesäurementhylester* (aus 3,4-Dibromtoluol). F. 41—43°. D^{20}. 1,4258. α_D = —23,76° (l = 0,302 dcm). Die *Säure* schm. bei 227—229°, das *Chlorid* bei 64—66°:

	Menthylester der Dibrombenzoesäuren						Benzoesäuremethylester
	2,3	2,4	2,5	2,6	3,4	3,5	
$[\alpha]_D^{20}$	—41,41	—51,62	—50,96	—4,68[1])	—55,18	—54,57	—90,92[1])
$[M]_D^{20}$	—173,2	—215,8	—213,1	—19,5[1])	—230,7	—228,2	—236,3[1])

[1]) In Bzl.-Lsg. (s. oben).

(J. Chem. Soc. London **89**. 47—53. Januar. Leeds. Univ.) POSNER.

Robert Howson Pickard, **William Oswald Littlebury** und **Allen Neville**, *Studien über optisch-aktive Carbimide.* II. Teil. *Die Reaktion zwischen l-Menthylcarbimid und Alkoholen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 358.) Folgende Ester wurden durch Erhitzen molekularer Mengen von l-Menthylcarbimid

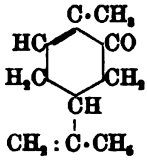
mit dem betreffenden A. dargestellt. Sie sind meist ll. in allen organ. Lösungsmitteln. — *Methylester*, $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot COOCH_3$. F. 63° (nicht 53°, wie früher angegeben). — *n-Butylester*, $C_{15}H_{29}O_2N$. Farblose Nadeln. F. 37°. Flüchtig mit Dampf. — *n-Heptylester*, $C_{18}H_{35}O_2N$. Nadeln. F. ca. 22—25°. Kp_{22}. 215°. — *n-Oktylester*, $C_{19}H_{37}O_2N$. Gelbe Fl. Kp_{24}. 220°. — *Cetylester*, $C_{27}H_{53}O_2N$. Nadeln aus PAe. F. 52,5°. — *Allylester*, $C_{14}H_{25}O_2N$. Platten. F. 40°. Flüchtig mit Dampf. — *Isopropylester*, $C_{14}H_{27}O_2N$. Platten. F. 70°. Flüchtig mit Dampf. — *Isobutylester*, $C_{15}H_{29}O_2N$. Nadeln. F. 38—40°. Flüchtig mit Dampf. — *Benzylester*, $C_{18}H_{27}O_2N$. Gelbes Öl. Kp_{25}. 235°. — *Phenyläthylester*, $C_{19}H_{29}O_2N$. Gelbes Öl. Kp_{25}. 240°. — *Cinnamylester*, $C_{20}H_{29}O_2N$. Nadeln aus Petroleum. F. 68—70°. — *Phenylpropylester*, $C_{20}H_{31}O_2N$. Platten aus PAe. F. 64°:

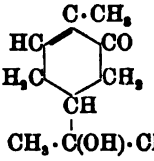
Ester	In Chloroform			In Benzol			In Pyridin		
	g	ccm	$[\alpha]_D$	g	ccm	$[\alpha]_D$	g	ccm	$[\alpha]_D$
Methyl	1,5720	20,0	—77,67	1,0707	20,0	—63,79	0,9727	19,7	—81,01
Äthyl	1,5351	20,0	—71,98	1,1146	20,1	—59,60	1,5185	19,9	—75,55
Propyl	0,5889	25,0	—68,56	1,3438	20,0	—57,52	1,1863	19,9	—72,05
n-Butyl	0,9066	20,0	—64,85	0,5780	19,8	—53,91	0,4181	19,9	—69,96
n-Heptyl	1,3556	20,0	—55,18	0,9028	20,0	—48,96	0,8628	20,0	—59,69
n-Oktyl	1,8214	20,0	—52,10	1,4140	20,0	—46,38	1,5317	20,0	—56,80
Cetyl	0,9750	20,0	—36,90	1,0809	24,7	—33,02	1,0119	19,9	—40,51
Allyl	1,6045	20,0	—68,24	1,2383	19,8	—58,28	0,5002	20,0	—74,77
Isopropyl	0,3849	19,7	—65,77	0,7840	20,0	—55,99	0,4507	20,0	—71,66
Isobutyl	0,3678	19,9	—66,28	0,2894	19,9	—53,63	0,9349	19,7	—69,43
Benzyl	1,5113	20,0	—52,80	1,1062	19,9	—49,83	1,3892	19,9	—61,88
Phenyläthyl	0,9328	20,0	—56,06	1,1949	19,8	—54,10	0,5713	20,0	—67,21
Cinnamyl	0,8846	20,0	—49,62	0,2309	19,9	—46,97	0,9757	20,1	—59,33
Phenylpropyl	0,8568	25,0	—48,14	—	—	—	1,3542	25,0	—58,15

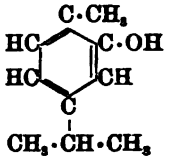
(J. Chem. Soc. London **89**. 93—105. Januar. Blackburn. Municipal Techn. School.)
POSNER.

Emil Knoevenagel u. **Oscar Samel**, *Über ein Hydrat des Carvons*. Durch Schütteln von *Carvon* (I.) mit 40%ig. H_2SO_4 haben RUPE und SCHLOCHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 1719; C. **1905**. I. 1645) eine zur B. von „*Oxydihydrocarvon*“ führende Anlagerung von W. bewirken können; die gleiche Verb. $C_{10}H_{16}O_2$ (II.), welche Vff. als *Carvonhydrat* bezeichnen, erhält man in besserer Ausbeute auf folgendem Wege, der die gleichzeitige Entstehung von Carvacrol (III.) fast völlig vermeidet: 100 g Carvon werden mit 250 g 36,5%ig. $NaHSO_3$-Lsg. einige Zeit gekocht; hierbei bildet sich durch Anlagerung an die Doppelbindung im Kern *carvonhydrosulfosaures Na* (IV.), das bei der nun folgenden 8-tägigen Einw. von etwa 50%ig. H_2SO_4 1 Mol. H_2O an die Doppelbindung der Seitenkette anlagert und mit 25—30%ig. NaOH nunmehr 80% der theoretischen Menge Carvonhydrat ergibt. Kristalle aus Ä. + Lg.; F. 42—43°; Kp_{16}. 160°; unl. in W., wl. in k. Lg., sonst ll.; $[\alpha]_D = +43°$; spaltet bei wiederholter Destillation W. ab unter B. von *Carvacrol* u. etwas Carvon; die Hydroxylgruppe ließ sich weder durch Benzoylchlorid, noch durch Phenylsenföl nachweisen, auch vereinigt sich das Hydrat — im Gegensatz zum Carvon selbst — nicht mit H_2S; mit Benzaldehyd in $NaOC_2H_5$-Lsg. entstanden lediglich harzige Prodd. — *Phenylhydrazon des Carvonhydrats*, $C_{16}H_{22}ON_2$. Weiße bis hellgelbe Nadeln aus 50%ig. A., die bei 134—135° schm. u. sich rasch goldgelb, später schwarz färben. — *Oxim*, $C_{10}H_{17}O_2N$. Dreht schwach nach links; F. 112,5—114°; WALLACHs (wahrscheinlich optisch-inaktives) „Oxydihydrocarvonoxim“ schmilzt bei 134°. — Auch bezügl. des F. des *Carvonhydratsemicarbazons*,

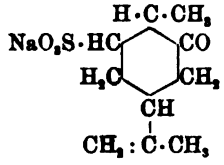
$C_{11}H_{19}O_2N_3$, das Vff. aus Bzl. in Kristallen vom F. 177—179° erhielten, besteht eine Differenz mit den Beobachtungen WALLACHs (LIEBIGs Ann. **291**. 256), der aus seinem Oxydihydrocarvon ein bei 174° schm. Semicarbazon der Formel $C_{11}H_{19}O_2N_3 + H_2O$ gewonnen hat. — Ähnliches gilt für das *Carvonsemicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$: Aus drei verschiedenen rechtsdrehenden Carvonen erzielten Vff. Präparate, deren F. bei 141° lag, während BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1923; **28**. 640; C. **94**. II. 435; **95**. I. 922) 161—163° angibt.

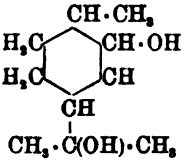
I. 

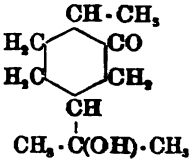
II. 

III. 

Durch Reduktion mit Na + A. ging das Carvonhydrat in *Dihydrocarvelhydrat* (V.) über; die Ausbeute betrug aber nur wenig mehr als 50%, da sich gleichzeitig größere Mengen hochsd., zäher, vermutlich pinakonartiger Nebenprodd. bildeten. Kristalle aus Bzl.; F. 113°; die schwach bitter schmeckenden Nadeln enthielten wahrscheinlich ebenso wie das von BAEYER und HENRICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1590; C. **95**. II. 402) gewonnene Glykol, kleine Mengen der von RUPE und SCHLOCHOFF beschriebenen stereoisomeren β-Verb., da ihr $[\alpha]_D$ nur = +19,2° gefunden wurde; die in A. ll., in W. sl. Kristalle sind in Bzl. kaum wahrzunehmen, da sie nahezu das gleiche Brechungsvermögen wie das Solvens selbst besitzen. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkal., wss.-alkol. Lsg. geht das Carvonhydrat in *Dihydrocarvonhydrat* (VI.) über; da nur Cyclohexanon- nicht aber Cyclohexenonderivate sich mit Disulfit vereinigen, bleibt beim Schütteln des Rohprod. mit k. $NaHSO_3$-Lsg. das unangegriffene Carvonhydrat als solches zurück, während die abgeschiedenen Kristalle bei der Zerlegung mit Soda reines Dihydrocarvonhydrat liefern. Die Ausbeute erreicht jedoch infolge gleichzeitiger B. von hochsd., vielleicht *Dicarvelonhydrat* (HARRIES, KAISER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1323; C. **99**. I. 1278) enthaltenden Prodd. höchstens 45% der Theorie. Das Dihydrocarvonhydrat ist ein sehr dickfl. Öl; Kp_9. 138—139°; D^{15}_4. 1,006; n_D^{20} = 1,476; Mol.-Ref. 47,96; $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. = −18,5°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}O_2N_3$. Kristalle aus Methylalkohol, deren F. bei 150,5—151° gefunden wurde, während BAEYER und HENRICH 139° angeben. — Die Oxydation von V. zu VI. gelang in Eg.-Lsg.

IV. 

V. 

VI. 

mit Chromsäure. — Erhitzt man Carvonhydrat mehrere Stunden für sich im Vakuum, so geht es durch H_2O-Abspaltung in *Carvacrol* und wenig *Carvon* über; setzt man jedoch $KHSO_4$ hinzu, so bildet sich bei 9-stünd. Erwärmen im Wasserbade vorwiegend Carvon; andererseits tritt quantitative B. von Carvacrol ein, wenn man 1 Stunde auf 170° erhitzt. — Dihydrocarvonhydrat gab beim 1-stünd. Erwärmen mit $KHSO_4$ ein mit Wasserdampf flüchtiges, stark nach Pfefferminz riechendes Öl, aus dem noch keine einheitlichen Körper isoliert werden konnten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 677—85. 24/2. [5/2.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

R. Schmidt u. **K. Weilinger**, *Neue ätherische Öle.* Bei der von dem biolo-

gisch-landwirtschaftlichen Institut in Amani veranlaßten Durchforschung Deutsch-Ostafrikas nach gewerblich verwertbaren Pflanzen sind von SCHELLMANN die nachstehend beschriebenen äther. Öle isoliert worden. — *Öl aus der Rinde von Ocotea usambarensis Engl.* Das Prod. stammt von einem zur Famile der Lauraceen gehörenden, in den dortigen Urwäldern ziemlich verbreiteten Baum, dessen Rinde schon beim Anschneiden einen starken Cineolgeruch entwickelt. Die bisherige Ausbeute von 0,15% dürfte sich noch wesentlich erhöhen lassen. Das dünnfl., gelbe, nach Cineol riechende Öl siedet unter 10 mm Druck bei 50—160°, und zwar zu $^3/_4$ unter 100°; es besteht zu 1% aus *Myristinaldehyd*, $C_{14}H_{28}O$, zu je 40% aus *Cineol* und *l-Terpineol*, zu 10% aus einem *Sesquiterpen*, $C_{15}H_{24}$ oder $C_{15}H_{26}$, und zu 4% aus *Estern*; außerdem erhält es Spuren eines *Ketons* (F. des Semicarbazons 197°), sowie geringe Mengen von *Terpenen*. — Von anderen Ölen aus Ocoteaarten war bisher nur das Licariöl bekannt, welches wahrscheinlich von Ocotea caudata MEZ. stammt und fast ausschließlich aus *l*-Linalool besteht.

Öl aus Piper Volkensii C. D. C. — Die zur Familie der Piperaceen gehörige Pflanze, die in den Regenwäldern Usambaras ebenfalls häufig angetroffen wird, lieferte bis zu 0,3% eines hellbraunen, kräftig und angenehm riechenden Oles; Kp_{12}. 90—175°; D. 0,934; n_D = 1,5017; α_D = —8°24′. — Das Öl enthält nur Spuren *Phenole*, *Aldehyde* u. *Ketone*; die Esterzahl ist = 17, entsprechend 6% als Geranylacetat berechneter *Ester*, nach der Acetylierung dagegen = 66, woraus sich 14% freier Alkohole $C_{10}H_{18}O$ ergeben. — Durch Veresterung mit Phtalsäureanhydrid wurden dem verseiften Öl 4% primärer Alkohole entzogen; Kp_{16}. 118 bis 123°; D^{20}. 0,870; der A. riecht geraniolähnlich, gibt aber mit Diphenylharnstoffchlorid nur ein fl. Urethan, so daß vielleicht *Citronellol* vorliegt. — Die Hauptmenge des verseiften Öles (70%) [Kp_{15}. 135—148°) addierte in Chlf. beträchtliche Quantitäten Brom, wobei sie sich zunächst tiefblau, dann grün färbte. Das so entstandene *Dibromid*, $C_{11}H_{12}O_2Br_2$ (Kristalle aus Essigester; F. 122°) lieferte bei der Reduktion mit Zinkstaub + Eg. die *Verb.* $C_{11}H_{12}O_2$ zurück, in welcher vielleicht ein *Methoxysafrol*, $(CH_3O)(C_3H_5)C_6H_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2$, vorliegt. Die Substanz ist optisch-inaktiv u. enthält kein freies Hydroxyl; Kp_{12}. 136—140°; D^{20}. 1,137; n_D = 1,5416. — Aus den Mutterlaugen schied sich das *Hexabromid*, $C_{15}H_{24}Br_6$, eines *Sesquiterpens* ab, welches durch seine Konstanten, vor allem durch die B. eines Trichlorhydrats, $C_{15}H_{27}Cl_3$ (Kristalle aus A.; F. 79—80°) mit dem *Limen* aus Limettenöl identifiziert werden konnte. — In dem äth. Öl aus Piper Volkensii sind etwa 25% Limen und 45% der Verb. $C_{11}H_{12}O_2$ vorhanden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 652—58. 24/2. [8/2.] Holzminden. Chem. Lab. d. Firma HAARMANN & REIMER.) STELZNER.

F. W. Semmler, *Zusammensetzung des ätherischen Öles der Eberwurzel (Carlina acaulis L.)* Die trockene Wurzel von *Carlina acaulis* liefert nach SCHIMMEL & Co. (Halbjahresbericht, April **1889**. 44) bei der Dest. mit Wasserdampf ca. 2% eines schweren, narkotisch riechenden Öles der D^{15}. 1,030. In diesem Rohöl sind nach SEMMLER (Chem.-Ztg. **13**. 1158; C. **89**. II. 595) 12% eines *Carlinen* genannten Sesquiterpens, $C_{15}H_{24}$ (Kp_{30}. 139—141°; $D^{23,8}$. 0,8733) enthalten, während die Hauptmenge aus einem O-haltigen Körper besteht, dessen Natur später auch von GADAMER und AMENOMIJA (Arch. der Pharm. **241**. 44; C. **1903**. I. 713) nicht aufgeklärt werden konnte. — Vf. hat die Unters. jetzt mit einem Carlinaöl wieder aufgenommen, das folgende Konstanten aufwies: D^{19}. 1,0333 : n_D = 1,5696. — Auch dieses Spezimen enthielt (12—15%) *Carlinen*; Kp_{30}. 139—141°; $D^{23,8}$. 0,8733; n_D = 1,492; die sich hieraus berechnende Mol.-Refr. weist auf das Vorhandensein zweier Doppelbindungen hin, so daß hiernach eines der seltenen zweifach ungesättigten monocyklischen Sesquiterpene vorliegen dürfte. — Das sich bei andauernder starker

Abkühlung des Öles in kleinen Mengen ausscheidende „Stearopten“ wurde als *Palmitinsäure*, $C_{16}H_{32}O_2$, erkannt. — Der Hauptbestandteil des Carlinaöles hat nunmehr den Namen *Carlinaoxyd* erhalten; Kp_{30}. 167—168°; $D^{17,17}$. 1,066; n_D = 1,586; optisch-inaktiv; reagiert weder mit Keton-, noch mit Hydroxylreagenzien; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bilden sich grofse Mengen *Benzoesäure*. — Das Oxyd hat die Zus. $C_{13}H_{10}O$ u. nimmt bei der Reduktion mit Na + A. $2H_2$ auf; das so entstehende *Tetrahydrocarlinaoxyd*, $C_{13}H_{14}O$, konnte als *1-Phenyl-3-α-furylpropan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O$, erkannt werden. Öl; Kp_{10}. ca. 135°; Kp_{760}. ca. 262°; wird von $KMnO_4$ zu *γ-Phenyl-n-buttersäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, oxydiert. Blättchen; F. 52°, Kp_{10}. ca. 165°. — Die Mol.-Refr. des Tetrahydroprod. ist — bei einem n_D = 1,529 u. einer D. von 1,005 — = 57,3, während ein Oxyd $C_{13}H_{14}O|_6^=$ 57,4 verlangt; demnach müssen in dem Reste C_4H_3O neben einer Oxydbindung 2 Doppelbindungen vorhanden sein, d. h. der mit dem Komplex $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3$ verbundene Rest ist ein Furanring. Hiermit stimmt auch die schon erwähnte Indifferenz der hydrierten Verb. $C_{13}H_{14}O$ wie der nicht hydrierten Verb. $C_{13}H_{10}O$ gegen Reagenzien auf CO- u. OH-Gruppen überein; eine weitere Bestätigung brachte das Ergebnis der Synthese.

Aus Acetophenon u. Furfurol in $NaOC_2H_5$-Lsg. wurde zunächst das schon von v. KOSTANECKI u. PODRAJANSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2248; C. **96**. II. 871) beschriebene *1-Benzoyl-2-α-furyläthylen*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_4H_3O$, dargestellt; Kp_{11}. 187°; D^{20}. 1,1140. (Die Rk. verläuft nicht immer in dem gewünschten Sinne; zumal bei längerem Stehen des Gemisches erhält man Nadeln eines anderen Prod.) — Die Reduktion des Ketons mit Na + A. ergab ein Gemenge von Körpern, aus welchem nur 30% des gesuchten *1-Phenyl-3-α-furylpropanols*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O$, isoliert werden konnten; Kp_{16}. 163°; D^{20}. 1,1002; n_D = 1,5483. — Zum Teil war die Reduktion schon weiter gegangen, denn der Vorlauf enthielt *Tetrahydrocarlinaoxyd*; Kp_{16}. 135°; D. 1,005; n_D = 1,529. — Durch die Aufklärung der Konstitution des Reduktionsprod. $C_{13}H_{14}O$ ist auch für die Verb. $C_{13}H_{10}O$ die Anordnung der C-Atome gegeben; die noch offene Frage, ob der Komplex C_3H_2 zwischen der Phenyl- und Furylgruppe in $\cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot$ oder $\cdot CH : C : CH_2 \cdot$ aufzulösen ist, wird durch den für die Mol.-Refr. gefundenen Wert 57,3, der am besten auf eine Formel $C_{13}H_{10}O|_7^=$ paßt, zu Gunsten der letzteren Möglichkeit entschieden. Hiernach wäre das Carlinaoxyd als *1-Phenyl-3-α-furylallen*, $C_6H_5 \cdot CH : C : CH \cdot C_4H_3O$, aufzufassen. — Durch die vorliegende Unters. ist zum ersten Male mit Sicherheit nachgewiesen, daſs äth. Öle Bestandteile mit bereits fertig gebildeten Furanringen enthalten können. *Furfurol* ist zwar schon vordem in einer Reihe von äth. Ölen nachgewiesen worden, in diesen Fällen lag aber immer die Möglichkeit nahe, daſs der O-haltige Ring sich bei der Zers. von Kohlehydraten gebildet hatte. Durch den Nachweis, daſs der Hauptbestandteil des Carlinaöles zu über 80% aus einem Furanderivat besteht, ist es jetzt jedoch zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht, daſs auch freies Furfurol in den Pflanzen vorkommen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 726—31. 24/2. [10/2.*] Berlin.) STELZNER.

Julius Schmidlin, *Die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans. Neue Darstellungsmethode für Triphenylmethan und Triphenylessigsäure.* Nach GOMBERG und CONE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2454; C. **1905**. II. 624) wirken Magnesium + Brombenzophenon selbst bei tagelangem Kochen auf eine äth. Triphenyljodmethanlsg. nicht ein. — Auch Triphenylchlormethan verhält sich ganz ebenso passiv, falls man nicht durch Zusatz eines Katalysators [z. B. Jod oder nach BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2759; C. **1905**. II. 1167) mittels Jod aktiviertes Mg] die Umsetzung einleitet. In letzterem Falle bildet sich ein in Äther wl. Kristallpulver, das noch nicht völlig gereinigt werden konnte, aber zweifellos das *Triphenylmethylmagnesiumchlorid*, $(C_6H_5)_3C \cdot MgCl$, darstellt. Diese Verb. ist gegen W. relativ wenig

empfindlich, wird aber von Sauerstoff um so leichter angegriffen, wobei das von GOMBERG aus Triphenylmethyl gewonnene Triphenylmethylperoxyd entsteht. Beim Behandeln mit HCl liefert die Mg-Verbindung je nach den Versuchsbedingungen reichliche Mengen Triphenylmethan oder Triphenylcarbinol, während durch Zerlegen des bei der Einw. von CO_2 erhaltenen Prod. mit W. + HCl ebenfalls nahezu die theoretische Menge an Triphenylessigsäure gewonnen wird. — Da das Triphenylchlormethan nach dem Verf. von GOMBERG leicht zugänglich ist, sind nunmehr für die in mancher Hinsicht interessante Triphenylessigsäure, sowie auch für eine Reihe weiterer Triphenylmethanderivate die lange vergeblich gesuchten bequemen Darstellungsmethoden gefunden.

Zur *Darstellung des Triphenylmethylmagnesiumchlorids* löst man 10 g Triphenylchlormethan + 0,05 g Jod in 50 ccm absol. Ä. (in Bzl. erfolgt auch auf Zusatz eines Katalysators keine Einw.) und trägt 2 g Magnesiumfeile ein. Erhitzt man nunmehr rasch bis zum Sieden, so setzt eine lebhafte Rk. ein, die den Ä. etwa 1 Stde. im Kochen erhält. Hierauf wird noch ca. $^1/_2$—1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; während der ganzen Dauer der Umsetzung muß ein Strom von trockenem Wasserstoff durch den App. geleitet werden. — Die so gewonnene gelbliche Lsg. scheidet die Verb. $(C_6H_5)_3C \cdot MgCl$ in gelben, in Bzl. l. Kristallen ab. — Beim Einleiten von trockener Luft in die Benzollsg. fällt ein gelblicher Nd. aus, der beim Erhitzen mit verd. HCl 1,5 g *Triphenylmethylperoxyd*, $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$, ergibt. — Zersetzt man die Mg-Doppelverb. in der Kälte und bei Ggw. von Ä. mit verdünnter HCl, so lassen sich aus dem Prod. 73% der Theorie *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3C \cdot OH$, isolieren; will man das Mg-Derivat jedoch in *Triphenylmethan*, $(C_6H_5)_3CH$, überführen, so läßt man den Ä. im H-Strom verdunsten u. trägt dann — ohne die Zuführung von H zu unterbrechen — 60 ccm W., sowie allmählich 40 ccm kons. HCl ein; nach 15 Min. langem Kochen ist dann die B. des KW-stoffes beendet. — Für die *Darst. der Triphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_3C \cdot COOH$, werden 10 g Triphenylchlormethan + 0,5 — 1 g Jod in Ä. gel. und 2 g Mg eingetragen; dann wird zum Sieden erhitzt u. so lange CO_2 eingeleitet, bis die ursprünglich orangegelbe Fl. sich rötlich gefärbt hat und ein feinpulveriger gelber Nd. in reichlichen Mengen ausgefallen ist. Letzterer wird mit 60 ccm W. + 40 ccm kons. HCl 5 Min. gekocht, dann mit verd. NaOH extrahiert (hierbei bleiben Mg-Verbb. und etwas Triphenylmethan ungel.) und das so gewonnene Na-Salz mit kons. HCl zerlegt. Ausbeute 8,5 g reiner, bei 263—265° schm. S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 628 bis 636. 24/2. [25/1.] Zürich. Chem. Lab. d. schweizer. Polytechnikums.) STELZNER.

Charles Weizmann u. **Ernest Basil Falkner**, *β-Naphtoylessigsäureäthylester*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 364.) *β-Naphtoylchlorid* entsteht am besten, wenn man 35 g β-Naphtoesäure in kleinen Mengen unter Erwärmen mit 45 g PCl_5 mischt und destilliert. Kp. 208°. Citronengelbe, kristallinische M. F. ca. 40°. Liefert, wenn man die äth. Lsg. (20 g in 75 ccm) zu einer gekühlten Lsg. von Natracetessigester (5 g Na, 90 ccm absol. A., 28 g Acetessigester) zutropfen läßt, *β-Naphtoylacetessigester*, $C_{17}H_{16}O_4$. Kristalle aus A. F. 57°; ll. in Ä., A. u. Soda. Verseift man denselben durch Erhitzen mit verd. NH_3 so erhält man *β-Naphtoylessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{14}O_3$. Kristalle aus A. F. 34°; wl. in Alkali. Die alkoh. Lsg. gibt mit $CuSO_4$ einen grünblauen Nd., mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — *Phenylhydrason*, $C_{21}H_{20}O_2N_2$. Goldgelbe Nadeln aus Eg. F. 95°. (J. Chem. Soc. London **89**. 122—25. Jan. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

Jan Quiller Orchardson und **Charles Weizmann**, *Einige Derivate der Naphtoylbenzoesäure und des Naphtacenchinons*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 364.) *Monochlornaphtacenchinon*, $C_6H_4 : (CO)_2 : C_{10}H_5Cl$, entsteht,

wenn man 1-Hydroxynaphtoylbenzoesäure (40 g) mit Bzl. (200 ccm) und PCl_5 (80 g) mischt und erhitzt. Rote Nadeln aus Nitrobenzol. F. 254°. Dasselbe ist isomer mit der aus 1-Chlornaphtoylbenzoesäure mit H_2SO_4 entstehenden Verb. Beim Kochen mit Anilin entsteht daraus *Phenylaminonaphtacenchinon*, $C_{24}H_{15}O_2N$. Rote Blättchen. F. 245°. Mit H_2SO_4 entsteht daraus eine fluoreszierende Lsg., die wahrscheinlich das entsprechende Akridinderivat enthält. — *1-Hydroxybromnaphtoylbenzoesäure*, $C_{18}H_9BrO_4$, entsteht aus 60 g Hydroxynaphtoylbenzoesäure und 40 g Brom in CS_2. Hellgelbe Kristalle aus Eg. F. 236°. Liefert mit H_2SO_4 beim Erhitzen bis 140° *1-Hydroxybromnaphtacenchinon*, $C_6H_4:(CO)_2:C_{10}H_4(OH)^1Br^6$? Rote Nadeln aus Nitrobenzol. F. über 300°. — *1-Chlorbromnaphtoylbenzoesäure*, $C_{18}H_{10}O_3ClBr$, entsteht aus 20 g Hydroxybromnaphtoylbenzoesäure mit wenig Bzl. u. 23 g PCl_5. Das entstehende Säurechlorid wird mit W. zersetzt. Farblose Kristalle aus Eg. F. 180°. Liefert mit H_2SO_4 *1-Chlorbromnaphtacenchinon*, das aber nicht in reinem Zustand gewonnen werden konnte. — *1-Methoxynaphtoylbenzoesäuremethylester*, $C_{20}H_{16}O_4$, entsteht aus 40 g Hydroxynaphtoylbenzoesäure mit einer 25%igen Lsg. von 40 g KOH und 30 g Methylsulfat. Farblose Kristalle aus Eg. F. 110°. Wird durch KOH völlig verseift. Liefert bei der Nitrierung mit HNO_3 (D. 1,42) in der Kälte *1-Methoxy-6-nitronaphtoylbenzoesäuremethylester*, $C_{20}H_{15}O_6N$. Gelbe Kristalle aus Eg. F. 136°. Hieraus entsteht durch Verseifung mit konz. Kalilauge *1-Hydroxy-6-nitronaphtoylbenzoesäure*, $C_{18}H_{11}O_6N$. Citronengelbe Nadeln aus Eg. F. 220°; l. in Alkali mit orangeroter Farbe. Liefert mit H_2SO_4 nicht das entsprechende Naphtacenchinon, sondern zers. sich unter Entw. von Stickoxyden. Versucht man, die Nitrosäure mit Zinkstaub u. Eg. zu reduzieren, so entsteht nicht die zugehörige Aminosäure, sondern *1-Hydroxy-6-aminonaphtacenchinon*, $C_{18}H_{11}O_3N$. Tiefrote Kristalle aus Nitrobenzol. F. über 300°; unl. in Soda, l. in Alkali. Gibt mit H_2SO_4 eine stark grün fluoreszierende Lsg. (J. Chem. Soc. London **89**. 115 bis 121. Januar. Manchester. Victoria Univ.) POSNER.

E. Noelting und **W. Wortmann**, *Über die Diaminoanthrachinone*. Die Vff. haben einige bekannte Diaminoanthrachinone (vgl. BEILSTEINs Handbuch, 3. Aufl. III. 413—14 und Spl. III. 297; DRP. 135 634; C. **1902**. II. 1232; PA. F. 18 881) näher charakterisiert und zum Teil die bisher als einheitliche Produkte aufgefaßten Verbindungen in Isomere zerlegt. — Das nach RÖMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 368; vgl. dazu DRP. 72 685) dargestellte Dinitroanthrachinon (250 g) wurde durch eine sd. wss. Lsg. von 1500 g Schwefelnatrium reduziert und die ausgeschiedenen Diamine durch Kochen mit 800 ccm W. und 800 ccm H_2SO_4 von 66° Bé. gel. Das nach 24-stdg. Stehen abgeschiedene Sulfat gab bei der Zers. das *1,5-Diaminoanthrachinon* (RÖMER, l. c.); F. 319°; l. in h. oxalsäurehaltigem W., wird beim Erkalten der Lsg. unverändert abgeschieden. — *Dibenzoylverb.*, $C_{14}H_6O_2(NH\cdot COC_6H_5)_2$, wurde durch 1-stdg. Kochen der Base mit Benzoylchlorid und Dimethylanilin erhalten; gelbe Kristalle, schm. nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol oberhalb 350°; unl. in A. und Ä., wl. in Chlf. und Eg., leichter in Eg. — *Diacetylverb.*, F. 317°. — Aus dem Filtrat der schwefelsauren 1,5-Diaminoverb. wurden die restierenden Basen durch k. W. gefällt, abfiltriert, getrocknet und 1 Stde. mit Acetanhydrid und Eg. gekocht. Aus der nach 24-stdg. Stehen auskristallisierten Diacetylverb., deren Mutterlauge noch weitere Isomere gelöst enthielt, wurde durch Erwärmen mit 66-grädiger H_2SO_4 auf 80° das *1,8-Diaminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$, gewonnen; kristallisiert aus A., Eg., Nitrobenzol u. verd. Pyridin; F. 262°; wl. in Ä., ll. in A., Eg., Nitrobenzol u. Pyridin; l. in h. wss. Oxalsäurelsg., scheidet sich beim Erkalten der Lsg. unverändert ab. — $C_{14}H_{10}O_2N_2\cdot H_2SO_4$. Schwarzglänzende Nadeln. — $C_{14}H_{10}O_2N_2\cdot HCl$. Rotbraune, amorphe Masse. — *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{18}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 324°, unl. in A. u. Ä., wl. in Chlf.

und Eg., leichter in Bzl. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Braungelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 284°; unl. in den üblichen Lösungsmitteln.

Das *α-Diaminoanthrachinon* von BÖTTGER u. PETERSEN konnte nach dem für die RÖMERsche Base angegebenen Verf. in das *1,5-* und *1,8-Derivat*, sowie Isomere zerlegt werden, deren leichter l. Acetylderivate in den Mutterlaugen verblieben. — Das aus Anthracen u. sd. verd. HNO_3 dargestellte Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE, Zeitschr. f. Chem. **1869**. 114) gab bei der Reduktion mit Na_2S als einziges Reaktionsprod. das *β-Diaminoanthrachinon*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (SCHMIDT, J. f. pr. Chem. [2] **9**. 266); orangegelbe Nadeln aus Nitrobenzol oder A., schm. oberhalb 330°; unl. in W.; wl. in A. und den übrigen organ. Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$. Nadeln, färbt sich an der Luft rot; wird durch viel W. zers. — $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$. Wird durch viel W. zers. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Kristallisiert aus Nitrobenzol, schm. oberhalb 350°. — Aus der salzsauren Diazolsg. der Base u. *α*-Naphtolsulfosäure entstand ein roter, Baumwolle direkt färbender Farbstoff. — Durch Diazotieren der Diaminlsg. in 66-grädiger H_2SO_4 mit Nitrosylsulfat u. Kochen der Diazolsg. mit W. wurde die *Isoanthraflavinsäure* (*2,7-Dioxyanthrachinon*) erhalten, die durch ihre Eigenschaften u. ihr Acetylderivat identifiziert wurden. — Der aus der alkal. Lsg. der S. und Dimethylsulfat dargestellte *Dimethyläther* kristallisiert aus Eg. und schm. bei 214°. — Beim Erhitzen mit höchst konz. KOH gab die S. Anthrapurpurin. — Die B. der Isoanthraflavinsäure aus dem FRITZSCHEschen Diamin beweist die Konstitution der letzteren u. der ihr entsprechenden Dinitroverb. als 2,7-Derivate.

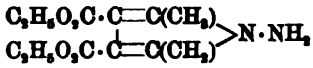
Bei zweitägigem Erhitzen von *α*-Aminoanthrachinon mit der fünffachen Menge kristallisierter Oxalsäure auf 150—160° bildete sich die bei 226° schm. *Oxaminsäure*, $C_{16}H_9O_5N$. — Mit 25%ig. Nitriersäure wurde aus der in 66-grädiger H_2SO_4 suspendierten S. ein gelber Nd. erhalten; dieser gab mit Na_2CO_3 das *1-Amino-4-nitroanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2(NO_2) \cdot NH_2$; rote Kristalle aus Nitrobenzol, F. 296°. — Die Reduktion der Nitroverb. mit Na_2S führte zum *1,4-Diaminoanthrachinon*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (DRP. 125 391. 135 561; C. **1901**. II. 1219; **1902**. II. 1232); kristallisiert am besten aus A.; F. 268°; wl. in Methylalkohol, leichter in A.; sll. in Bzl. und Nitrobenzol; l. in H_2SO_4 und HCl mit rotgelber Farbe. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Rotgelbe Nadeln, F. 271°. — Das 1,5-Diaminoanthrachinon (DRP. 158 076; C. **1905**. I. 634) ging bei 16-stdg. Erhitzen mit Oxalsäure auf 150—160° in die *Dioxaminsäure*, $C_{14}H_6O_2(NH \cdot CO \cdot COOH)_2 + 2H_2O$, über; gelbes Pulver, rötet sich bei 250°, zers. sich bei ca. 300°; verliert beim Erhitzen auf 150° sein Kristallwasser. — Das aus der in H_2SO_4 suspendierten S. u. Nitriersäure erhaltene, gelbe Nitroderivat (F. oberhalb 330°) gab mit konz. wss. Na_2CO_3-Lsg. das *Dinitrodiaminoanthrachinon*, $C_{14}H_4O_2(NO_2)_2(NH_2)_2$; rote Kristalle aus Nitrobenzol, F. oberhalb 330°. — Bei 1-stdg. Erhitzen der Dinitroverb. mit wss. Na_2S-Lsg. im Dampfbade wurde sie zu *Tetraaminoanthrachinon*, $C_{14}H_4O_2(NH_2)_4$ (DRP. 127 780. 143 804; C. **1902**. 337; **1903**. II. 475), reduziert; rotbraune, bei 332° schm. Nadeln aus A. Seine Lsg. in verd. Essigsäure färbt tannierte Baumwolle violettstichig; zieht auf Seide schlecht. Nach 4-stdg. Erhitzen der Eg.-Lsg. der Base mit Dimethylsulfat und Na-Acetat, Eindampfen der Lsg. und Lösen des Rückstandes in W. wurde unter denselben Färbebedingungen auf tannierter Baumwolle ein intensives Blau erhalten. — *Pyridinverb.*, $C_{14}H_{12}O_2N_4 \cdot C_5H_5N$. Rotbraune Nadeln. — $C_{14}H_{12}O_2N_4 \cdot 2H_2SO_4$. Nadeln, unl. in W., geht auf Zusatz von freier Mineralsäure mit roter Farbe in Lsg. — *Tetraacetylverbindung*, $C_{14}H_4O_2(NH \cdot COCH_3)_4$. Orangerote Nadeln oder dicke, grünschimmernde Kristalle, F. oberhalb 330°. — Bei 4-stdg. Kochen von Tetraamin, Dinitrochlorbenzol mit Na-Acetat in alkoh. Lsg. schied sich die *Verb.* $C_{14}H_4O_2(NH_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2$ ab; grünschimmernde, bis 340° nicht schmelzende Nadeln aus Nitrobenzol; ll. in sd. Bzl., sonst unl., swl. in Eg. mit grüner Farbe; wird aus der Lsg. durch Wasser

gefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 637—46. 24/2. [27/1.] Mülhausen i. E. Chemieschule.) SCHMIDT.

William Küster, *Bildung und Zersetzung des Blutfarbstoffs.* Vf. gibt in dem Vortrage eine übersichtliche Darstellung unserer Kenntnisse über das Hämoglobin. Jedes Hämoglobin zerfällt in ein bei jeder Tierart verschiedenes Eiweiſs u. einen Fe-haltigen Farbstoff, der am besten als Hämin, $C_{34}H_{33}O_4N_4FeCl$, isolierbar ist. Dieses und das durch Laugen daraus entstehende Hämatin, $C_{34}H_{34}O_5N_4Fe$, sind im Blutfarbstoff höchst wahrscheinlich als „Hämochromogen" vorhanden, das aus den erwähnten Körpern durch vorsichtige Reduktion entsteht, und das sich sehr energisch mit dem Luft-O verbindet. — Jedes Blutkörperchen enthält ca. $24{,}10^{-9}$ mg Hb. — Die Kenntnis der Konstitution des Hämatins — wichtig für die Erforschung der *Neubildung und Entstehung des Hämatins im Organismus* — ist durch die Arbeiten von NENCKI und ZALESKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 997; C. **1901**. I. 1202), wie vom Vf. (LIEBIGs Ann. **315**. 174; C. **1901**. I. 745) aufgeklärt und das Hämatin als ein Pyrrolderivat erkannt worden. — Der Vorrat an Hämatin kann beim Fleischfresser und Menschen durch Aufnahme von Blut ergänzt werden, da anscheinend das durch Enzymwrkg. aus dem Hämoglobin abgespaltete Hämatin direkt assimiliert wird (ABDERHALDEN, Z. f. Biolog. **39**. 133. 193. 483; C. **1900**. I. 306. 677. 1134). Ein Tier übernimmt den Farbstoff unverändert vom anderen. Bezüglich der Herbivoren ist zu beachten, daſs das Chlorophyll eine dem Hämatin ganz ähnliche Atomgruppierung enthält. — Hinsichtlich der Umwandlungen bei der Zers. des Farbstoffs, die auch im erwachsenen Organismus stets vor sich geht, ist der sichere Beweis für die Zusammengehörigkeit von Blut- und Gallenfarbstoff vom Vf. durch die Darst. der Hämatinsäuren aus dem Bilirubin erbracht worden (Ztschr. f. physiol. Ch. **26**. 314; Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1831; C. **99**. I. 206. 938); später ist auch das Hämopyrrol daraus gewonnen worden. (Z. f. angew. Ch. **19**. 229—33. 9/2. 1906. [18/12. 1905.] Vortrag, gehalten im Württembergischen Bezirksverein des V. deutsch. Chem.) RONA.

Carl Bülow und **Constant. Sautermeister**, *Über den N-Phenylthioharnstoff-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester).* Der aus *Diacetbernsteinsäureester* und Hydrazin (BÜLOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4311; C. **1903**. I. 335) erhältliche *N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* (I.) reagiert nicht mit Phenylisocyanat; auch gegenüber Phenylsenföl verhält er sich unter den meist gebräuchlichen Bedingungen indifferent; nur wenn man in alkoh. Lsg. 10 Stdn. kocht, also die primäre Entstehung des Urethans, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$, aus $C_6H_5 \cdot N : CS + C_2H_5 \cdot OH$ ermöglicht, gewinnt man den *N-Phenylthioharnstoff-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)* (II.); stark glänzende, rhombische Nadeln aus A.; F. 197°; ll. in A., Ä., Bzl., verd. Alkalien; wl. in Aceton; unl. in W., Lg., Chlf., verd. SS.; wird aus der alkal. Lsg. durch Essigsäure oder CO_2 wieder gefällt. — Das gleiche Prod. entstand aus Diacetbernsteinsäureester + *4-Phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$, durch 6-stdg. Kochen in A. — Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Alkali liefert es, neben kleinen Mengen einer bei 214—215° schm. Verb., den *N-symm.-Phenyl-α-methylthioharnstoff-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)* (III.).

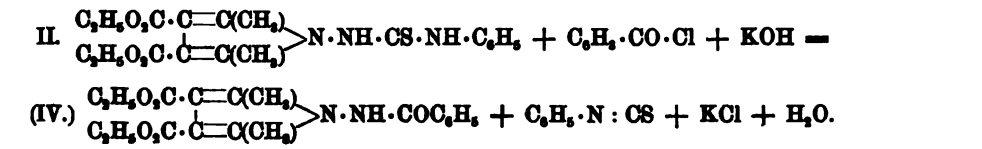
I.



III.

Nadeln aus A. (die Mutterlauge riecht nach Fleischbrühe): F. 154°; l. in A., Ä., Chlf., Eg.; unl. in W., Bzl., Lg. — Bei der Benzoylierung der Verb. (I.) entstand ein Gemisch von Körpern; durch Einleiten von CO_2 in den alkal. Auszug aus

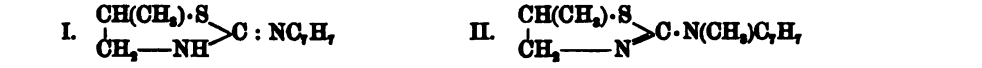
letzterem liefs sich der schon bekannte *N-Benzoylamino-(2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester)* (IV.) erhalten, dessen B. auf folgende Spaltung zurückzuführen ist:



Das oben erwähnte Phenylthiosemicarbazid vereinigt sich mit Phenylisocyanat in w. A. zum *Hydrazincarbothiocarbodianilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$; Blättchen aus A., Schuppen aus Eg. + W.; F. 213°; ll. in Aceton, A., schwerer in Bzl.; sll. in Eg.; unl. in Ä., Lg., verd. Laugen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 647—51. 24/2. [27/1.] Tübingen. Chem. Lab d. Univ.) STELZNER.

George Young u. **Samuel Irvin Crookes**, *Beiträge zur Chemie der Amidine. 2-Aminothiazole und 2-Imino-2,3-dihydrothiazole, 2-Iminotetrahydrothiazole und 2-Amino-4,5-dihydrothiazole.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 368.) *2-Anilino-4-methylthiazol* entsteht durch Einw. von Anilin auf 2-Hydroxy-4-methylthiazol. Es liefert mit CH_3J u. Methylalkohol bei 100° *2-Phenylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol*, $C_{11}H_{12}N_2S$ (Konstitutionsformeln s. im kurzen Ref.); l. in h. PAe. — *2-Allylamino-4-methylthiazol*, $C_7H_{10}N_2S$. Aus 1 Mol. Chloraceton und 1 Mol. Allylthiocarbamid (die *Acetylverb.*, $C_7H_9N_2S$, C_2H_3O, bildet dünne Platten aus PAe.). Liefert mit CH_3J *2-Allylimino-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiazol*, $C_8H_{12}N_2S$. Das Jodhydrat, $C_8H_{13}N_2S$, HJ, bildet prismatische Platten; ll. in A. Bildet ein kristallinisches Chloroplatinat. — *2-Acetylimino-4-methyl-2,3-dihydrothiazol* bildet eine Ag-Verb., $C_6H_4N_2SAg \cdot C_2H_3O$. Weifser Nd. — *2-Phenylimino-5-methyltetrahydrothiazol*, $C_{10}H_{12}N_2S$, bildet ein Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2S \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 154°. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_{11}N_2S \cdot C_2H_3O$. Kristallinische M.; ll. in A., Ä., Bzl.; wl. in PAe. — Ag-Verb., $C_{10}H_{11}N_2SAg$. Weifser Nd. aus A. Liefert mit CH_3J die zu Grunde liegende Base zurück. Erhitzt man aber die Base mit CH_3J auf 100°, so entsteht *2-Phenylmethylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol*. Öl; ll. in A., Ä., Bzl. — Chloroplatinat, $(C_{11}H_{14}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Lachsfarbige Platten. F. 184°.

s-p-Tolylallylthiocarbamid, $C_6H_4CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_3H_5$. Aus p-Toluidin und Allylthiocarbimid in A. beim Kochen. Nadeln aus verd. A. F. 98°. — *2-p-Tolylimino-5-methyltetrahydrothiazol*, $C_{11}H_{14}N_2S$ (I.). Aus vorstehender Verb. mit konz. HCl bei 100° unter Druck. Platten oder Nadeln aus verd. A. F. 106°. — Chloroplatinat, $(C_{11}H_{14}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. F. 204° unter Zers. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{12}N_2S \cdot C_2H_3O$. Weifse Prismen aus PAe. F. 61°. — *2-p-Tolylmethylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* (II.). Aus voriger Base mit CH_3J. Öl; ll. in verd. HCl,

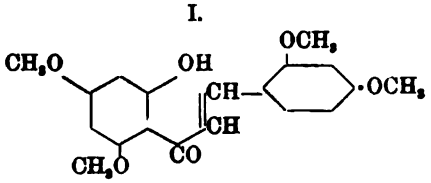


A., Ä. u. Bzl. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{16}N_2S)_2H_2PtCl_6$. F. 110° unter Zers. Liefert bei der Oxydation *β-Methyltaurin*. — *2-p-Tolyläthylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* (Konst. analog II). Entsteht analog mit Jodäthyl. Öl; ll. in A., Bzl. u. verd. SS. — Chloroplatinat, $(C_{13}H_{18}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbige Kristalle. F. 189—190° unter Zers. — *2-o-Tolylimino-5-methyltetrahydrothiazol* (I.). Aus s-o-Tolylallylthiocarbamid. Platten vom F. 126°. — $C_{11}H_{13}N_2SAg$. Weifser Nd. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{12}N_2S \cdot C_2H_3O$. Prismen aus PAe. F. 58°; ll. in Bzl., A., Ä.; wl. in PAe. — *2-o-Tolylmethylamino-5-methyl-4,5-dihydrothiazol* (II.). Aus vorstehender Verb. mit CH_3J. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{16}N_2S)_2H_2PtCl_6$. F. 200° unter Zers. — *2-o-Tolyläthylamino-5-*

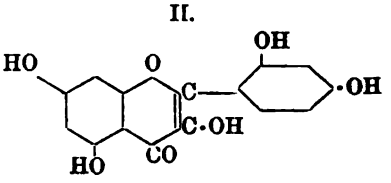
methyl-4,5-dihydrothiasol, $C_{12}H_{16}N_2S$, entsteht analog mit Jodäthyl. Öl; ll. in A., Ä., Bzl. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{16}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Orangerote Kristalle. F. 203° unter Zers. (J. Chem. Soc. London **89**. 59—76. Januar.) POSNER.

St. v. Kostanecki, V. Lampe und **J. Tambor**, *Synthese des Morins.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Umwandlung des von v. KOSTANECKI und TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 794; C. **1904**. I. 1158) bereits beschriebenen *2'-Oxy-2,4,4',6'-tetramethoxychalkons* (I.) in das *Morin* (II.) bot ungewöhnliche Schwierigkeiten dar,

I.

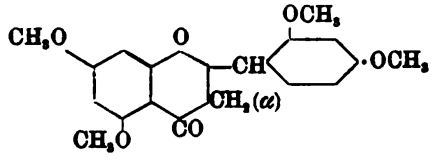


II.



die durch das lange Fehlen des als Ausgangsmaterial dienenden, technisch aus Abfällen von der Verarbeitung der Cotorinde dargestellten *Phloroglucintrimethyläthers* im Handel noch erheblich vergrößert wurden. — Die Umlagerung des Chalkons I. in das isomere *1,3,2',4'-Tetramethoxyflavanon* (III.) gelingt relativ am besten, wenn man 5 g desselben in 1 l A. löst, 30 g Salzsäure u. 90 g W. hinzufügt, 24 Stdn. kocht, von dem beim Erkalten in großer Menge wieder auskristallisierenden Chalkon abfiltriert und das Filtrat eindunstet. Hierbei resultiert ein Gemisch von Flavanon mit wenig Chalkon, aus welchem man durch häufiges Umlösen aus A. oder CS_2 die Verb. III. rein gewinnen kann. Nadeln; F. 167—168°; Lsg. in alkoh. NaOH gelb; konz. H_2SO_4 färbt die Kriställchen orange und l. sie mit gelber Farbe. —

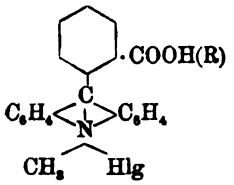
III.

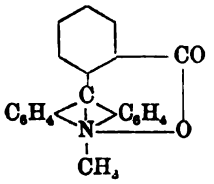


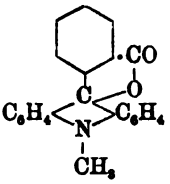
α-Isonitroso-1,3,2',4'-tetramethoxyflavanon, $C_{19}H_{19}O_7N$, mit Amylnitrit + HCl erhalten; blaßgelbe Nadeln aus A.; zersetzt sich bei 199°; Lösung in NaOH gelblich; färbt Co-Beize gelb. — Selbst bei nur kurzem Kochen mit Eg. + 10%ig. H_2SO_4 erleidet die Nitrosoverb. nicht nur eine Umwandlung in den erwarteten *Morintetramethyläther*, sondern es wird zugleich auch eine Methoxygruppe verseift, und das Prod. besteht dementsprechend aus *Morintrimethyläther*, $C_{18}H_{16}O_7$. Nadeln aus wenig Bzl.; F. 165°; die gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert stark grün; in NaOH mit gelber Farbe ll.; färbt Tonerdebeizen hellgelb. — Durch Kochen mit HJ ließ sich der Trimethyläther zu *1,3,2',4'-Tetraoxyflavonol* (II.) verseifen, welches mit natürlichem *Morin* identifiziert werden konnte. Hellgelbes, kristallin. Pulver aus verd. A.; schm. bei 290° unter Zers.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelblich mit starker, bläulichgrüner Fluoreszenz. — Die Ausbeute war infolge gleichzeitiger B. eines braunen, in Ä. unl. Nebenprod. gering. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 625—28. 24/2. [29/1.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

Herman Decker und **Carl Schenk**, *Über die Einwirkung von Aminen auf quartäre Salze der Phenylakridincarbonsäure (21. Mitteilung über Ammoniumverbb.).* Bei der Einw. von fixen Alkalien auf die quartären Salze der *ms*-Phenylakridin-*o*-carbonsäure oder ihrer Ester (I.), sowie auf das Betain II. entsteht nach DECKER und HOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1002; C. **1904**. I. 1275) das Lakton III.; wendet man aber (konz.) Ammoniak an, so bildet sich gleichzeitig ein in verd. SS. unl. Körper, der als das Laktam IV. erkannt wurde. Da das Lakton unter den

gleichen Bedingungen nicht in das Laktam übergeht u. auch das analoge *N*-Methylphenylakridanol (V.; DECKER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3069; C. **1902**. II. 1128)

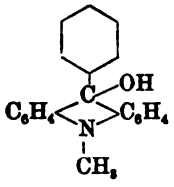
I. 

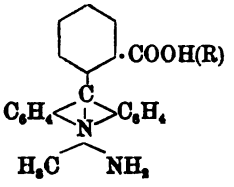
II. 

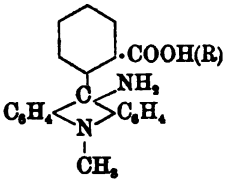
III. 

IV.

hierbei unverändert bleibt, so kann das Laktam nicht sekundär aus dem Lakton oder der zugehörigen Oxycarbonsäure hervorgegangen sein; Vff. nehmen deshalb an, daſs sich zunächst ein „*Cyklaminanamin*“ (VI.) bildet, welches dann — ganz analog wie die entsprechenden Ammoniumhydroxyde — sich zu dem *ms*-Aminoderivat (VII.) isomerisiert und weiterhin durch W.- oder A.-Abspaltung in das

V. 

VI. 

VII. 

Laktam IV. übergeht. Die intermediäre Entstehung eines Säureamids halten Vff. für weniger wahrscheinlich, da das Laktam auch aus dem Jodalkylat der freien S. und NH_3 — und zwar bereits in der Kälte — ebenfalls erhältlich ist, also auch unter Verhältnissen gewonnen wird, unter welchen ein Übergang von COOH in $CO \cdot NH_2$ nicht anzunehmen ist.

Zur Umwandlung in den *Äthylester*, $C_{22}H_{17}O_2N$, wurde die *ms-Phenylakridin-o-carbonsäure* (*o-Akridyl-9-benzoesäure*) in 60—70° w. A. eine Stde. mit HCl-Gas behandelt; dann wurde mit W. verdünnt, die Hauptmenge der S. neutralisiert und das Filtrat von den sich ausscheidenden Verunreinigungen alkalisiert. Der in Flocken gefällte Ester sublimiert leicht in hellgelben Nädelchen, ist gut umkristallisierbar, schm. bei 161° und zeigt in verd. SS. die gelbe Akridinfluoreszenz. — Jodhydrat, $C_{22}H_{18}O_2NJ$. Orange Nadeln; F. 216° unter Zers.; wird beim Umlösen aus W. oder A. teilweise zers. — Pikrat, $C_{28}H_{20}O_9N_4$. Gelbe Nädelchen aus A.; F. 244°. — Chromat, $(C_{22}H_{17}O_2N)_2H_2CrO_4$. Orange Nadeln mit $1H_2O$ aus essigsaurer Lsg.; wird bei 110° wasserfrei und schm. dann bei 141°. — Das *Jodmethylat des Äthylesters*, $C_{23}H_{20}O_2NJ$, wurde durch Zufügen von Dimethylsulfat zur Benzollsg. des Esters, Abdest. des Solvens, ½-stdg. Erhitzen auf 120°, Aufnehmen des quartären Salzes in h. W. u. Fällen mit KJ gewonnen. Unzers. umkristallisierbare, granatrote Nadeln; F. 220° unter Gasentw. — Das bei der Einw. von NH_3 auf die quartären Salze oder Lagg. des Betains II. entstehende *N-Methylphenylakridanolcarbonsäurelaktam* (IV.) läſst sich von beigemengtem Lakton (III.) mittels verd. SS. befreien, in welchen letzteres ll. ist. Nadeln aus Bzl., die nach dem Trocknen bei 120° bei 243° schm.; nur die Lagg. in konz. SS. fluoreszieren. — Der Pyrrolring dürfte demnach durch SS. ähnlich (wenn auch vielleicht etwas schwerer als der Laktonring) gespalten werden. — Mit 30%iger Methylaminlsg. wurde das entsprechende *N-Methyllaktam*, $C_{22}H_{18}ON_2$, erhalten, das von beigemischtem Lakton durch sehr verd. HCl oder Kristallisieren aus wss. A., in welchem das Laktam schwerer l. ist, befreit werden konnte. Nadeln; F. 238°; ll. in Bzl., sowie in 15%ig.

HCl. — *N-Äthyllaktam*, $C_{22}H_{20}ON_2$. Nadeln aus verd. A.; F. 203°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 748—52. 24/2. [Januar.] Genf. Univ.-Lab.) STELZNER.

M. Mattisson, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Amé Pictet und Max Mattisson: „Über Strychninoxyd"*. Die Veröffentlichung über das Strychninoxyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 2782; C. **1905**. II. 1101) ist gegen den Willen des Vfs. durch Hrn. PICTET erfolgt. — Über den gleichen Gegenstand hat bereits HANRIOT (Dictionnaire WURTZ. 1. Spl. S. 1459) gearbeitet. — Es fehlen Angaben über das infolge ihrer Zersetzlichkeit sehr schwierige Trocknen der Verb., sowie solche über ihr Verhalten gegen Alkalien. Die Angabe über das Verhalten der wss. Salzlsg. des Strychninoxyds gegen NH_3 ist dahin zu ändern, daſs das Hydrochlorid mit genanntem Reagens eine kristallinische Fällung gibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 705. 24/2. [10/2.].) SCHMIDT.

E. Hepp, *Zur Richtigstellung*. Der Vf. gibt seiner Freude darüber Ausdruck, daſs HANTZSCH (S. 685) bezüglich der *Konstitution der Oxazin- und Thiazinfarbstoffe* gegenüber KEHRMANN im groſsen und ganzen den auch von O. FISCHER u. HEPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**. 3438; C. **1905**. II. 1500) vertretenen Standpunkt einnimmt, sieht sich aber veranlaſst zu monieren, daſs HANTZSCH beim Citieren der betreffenden Abhandlung lediglich den Namen O. FISCHER erwähnt hat. (Ber. (Dtsch. chem. Ges. **39**. 782. 24/2. [3/2.] Frankfurt.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

A. Ulander u. B. Tollens, *Untersuchungen über die Kohlehydrate der Flechten*. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1906**. 247—60. — C. **1906**. I. 860.) SCHMIDT.

Giuseppe Velardi, *Über die Giftigkeit der bitteren Mandeln unter der Einwirkung der Wärme*. Ein Vergiftungsfall durch bittere Mandeln gab Vf. Veranlassung, sich mit der Frage zu beschäftigen, bis zu welcher Temperatur das in den Mandeln enthaltene Emulsin auf das Amygdalin einwirken kann, da die Angaben hierüber in der Literatur schwanken. Zu diesem Zwecke wurden bittere Mandeln, teilweise im Ganzen, zum Teil zerschnitten im Luftofen erhitzt, von 70° an die Temperatur von 5 zu 5° immer etwa 2 Stdn. konstant gehalten und die herausgenommenen Proben zerpulvert, kurze Zeit mit W. in Berührung gelassen und im Destillat auf HCN mit $AgNO_3$ und mit der Berlinerblaurk. geprüft. Bis zu 103° trat stets die HCN-Rk. ein; bei 105° lieſsen sich nur bei den im Ganzen erhitzten Mandeln Spuren von HCN nachweisen, während über 105° nur nach Maceration mit Pulver von süſsen Mandeln HCN entwickelt werden konnte. Über 150° ist eine mehrstündige Einw. und bei 166° sogar eine fast eintägige erforderlich, um HCN auftreten zu lassen. In allen Fällen beobachtet man, daſs die ganzen Mandeln der Wärme besser widerstanden u. noch nach 170° Spuren von HCN ergaben. Reines *Amygdalin* von SCHUCHARDT-Görlitz schm. bei raschem Erhitzen bei 208—210°, bei langsamem Erhitzen beginnt es, sich bei 170° zu bräunen, u. schm. bei 180°, wobei es in eine harzartige M. übergeht. Dieselbe, l. in W., wl. in etwa 65°ig. A., entwickelt mit W. und Pulver von süſsen Mandeln maceriert, sofort HCN und enthält 4,09% N. Vor dem Erhitzen ergab dieselbe Probe Amygdalin 2,96% N (ber. für $C_{20}H_{27}O_{11}N$ 3,06 u. $C_{20}H_{27}O_{11}N + 3H_2O$ 2,70%). Aus seinen Verss. folgert Vf., daſs man nur durch Erhitzen auf 170° die Gewähr für die Ungiftigkeit von bitteren Mandeln hat, da nur dann das in ihnen enthaltene Amygdalin unfähig ist, mit Fermenten HCN zu entwickeln. (Boll. Chim. Farm. **45**. 65—67. Jan. 1906. [Okt. 1905.] Padua. Chem. pharm. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

David Howard, *Cinchonarinden und ihre Kultur.* Aus der wesentlich historischen Abhandlung sei erwähnt, daſs die Rinde um so chininreicher ist, je mehr Blüten ein Baum hat. Bedeutungsvoll war die Einführung einer rationellen Gewinnung der Rinde ohne Zerstörung des Baumes, welches Vf. näher beschreibt. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 97—100. 15/2. [8/1.*] London.) LEIMBACH.

Adolf Mayer, *Über das Konservieren des Keimvermögens.* Die Beobachtung, daſs die Keimkraft einer Probe von Medicago sativa bei völlig trockner Aufbewahrung (neben gebranntem Kalk, später neben kons. H_2SO_4, endlich neben $CaCl_2$) sich durch volle 11 Jahre völlig intakt erhalten hatte, läſst den Schluſs zu, daſs die Keimkraft eines beliebigen Samenpostens nicht notwendig kontinuierlich mit den Jahren zurückgehen muſs, u. daſs, wenn man mit Hilfe künstlicher Mittel den Samen gut trocken zu halten weiſs, die Keimkraftziffer sich durch lange Jahre nahezu konstant erhalten kann. Ferner scheint hieraus hervorzugehen, daſs von einer *Atmung* (Sauerstoff- oder intramolekularer Atmung) des ruhenden Samens wohl keine Rede sein kann. (J. f. Landw. **54**. 51—56. 16/2.) MACH.

Lawrence J. Henderson, *Gleichgewicht in Phosphatlösungen.* Die titrierbare *Acidität des Urins* ändert sich wesentlich mit der Temperatur, was teilweise auf die Änderung der Ionisation des W. mit der Temperatur zurückzuführen ist. — Die Ionisation des H im Blutserum entspricht der eines Gemisches von Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4, in welchem das Verhältnis der beiden Bestandteile annähernd zwischen 6 : 4 und 1 : 0 wechselt. Das Protoplasma besitzt in den Phosphaten, von anderen Substanzen in geringem Grade unterstützt, einen Mechanismus, durch welchen groſse Quantitäten S. oder Alkali sofort neutralisiert werden, u. die Ionisation des H innerhalb n. Grenzen erhalten bleibt. Die Rk.:

$$Na_2HPO_4 + H_2CO_3 = NaH_2PO_4 + NaHCO_3$$

stellt einen Gleichgewichtszustand dar. — Die Best. der Ionisation im Urin wie in Lagg. von Phosphaten, und das Verhalten gegen Methylorange zeigt an, daſs der Urin ein Gemisch von Mono- und Dinatriumphosphat enthält. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 257—71. 1/2. HARVARD medical School. Lab. für biolog. Chemie.) RONA.

Waldemar Koch und **William H. Goodson**, *Eine vorläufige Studie über den Chemismus der Degeneration des Nervengewebes.* Die chemische Analyse infolge von Paralyse degenerierter Gehirnpartien von Menschen, wie die des Rückenmarkes von einem Hunde nach experimenteller Durchschneidung, deren Ergebnisse in Tabellen zusammengesetzt sind, zeigt, daſs das Nervengewebe sowohl bei der pathologischen, wie auch bei der experimentellen Degeneration seine relative Zus. konstant zu erhalten strebt, was mit den Beobachtungen bei der Inanition übereinstimmt. Vergleichende chemische Analyse von drei n. menschlichen Gehirnen ergab, daſs das Corpus callosum weniger Proteïde und mehr Cerebrin als die graue Substanz enthält. Lecithin und Kephalin sind nur im Verhältnis zu den Proteïden vermehrt. Extraktiv Substanzen und unorganische Salze sind viel geringer als in der grauen Substanz, wenn sie als % der Trockensubstanz berechnet werden. Vergleich der Zus. des Corpus callosum und des N. ischiadicus zeigt bemerkenswerte Unterschiede (cf. Tabelle im Original). Die Menge der S-Verbb. zusammen mit den Lipoiden ist im Corpus callosum gröſser als in der grauen Substanz und noch gröſser im N. ischiadicus als im C. callosum. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 272 bis 279. 1/2. Lab. für physiolog. Chemie der Univ. Missouri. Columbia. Mo.) RONA.

L. Van Itallie, *Über Blutkatalasen.* (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 60—65. [9/2.] — C. **1906**. I. 691.) BLOCH.

Eugen Petry, *Über die Einwirkung des Labferments auf Kaseïn.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. machte die Beobachtung, daſs — entgegengesetzt den bisher geltenden Anschauungen über die Labgerinnung — die Einw. des Labs auf CaO-freies Kaseïn mit dem Momente der B. von p-Kaseïn noch nicht abgeschlossen ist, sondern daſs sich die Fällungsgrenzen der Lsg. für $(NH_4)_2SO_4$ im Verlaufe der weiteren Einwirkung stetig verändern. Die Unterss. zeigten, daſs bezüglich Ausdehnung dieser Spaltung u. der Natur u. Zahl der Spaltungsprodd. die Labwrkg. der gewöhnlichen proteolytischen Fermentwrkg. sehr nahe steht, und daſs diese spaltende Funktion des Labferments auch bezüglich des Verhältnisses zwischen Konzentration u. Wirksamkeit (SCHÜTZ-BORISSOWsches Gesetz) mit seiner koagulierenden Funktion nicht Schritt hält, sondern auch in dieser Hinsicht sich eng an die anderen proteolytischen Fermente anschlieſst. Dadurch ergab sich eine gewisse Trennung zwischen diesen beiden Funktionen des Labferments.

Die Labspaltung besteht nach diesen Verss. nicht nur in der einseitigen Abspaltung des Molkeneiweiſses aus dem Kaseïn, sondern es entstehen auch hier, ebenso wie bei der peptischen Spaltung, primäre Albumosen (*Kaseose*). Auſserdem konnte noch eine Modifikation des p-Kaseïns nachgewiesen werden, eine durch Essigsäure fällbare Substanz, die sich aber vom p-Kaseïn dadurch unterschied, daſs sie weder durch CaO-Zusatz, noch durch Hitze, noch durch verd. $ZnSO_4$-Lsg. gefällt werden konnte. — Das Labferment wirkt auch bei neutraler und schwach saurer Rk. u. noch deutlich bei $+4^0$. Verss. über die Beeinflussung der Wrkg. (gemessen an der Menge des abgespaltenen Molkeneiweiſses durch eine entsprechende Fermentmenge) ergaben, daſs die Wrkg. proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration war, daſs somit die Labspaltung des Kaseïns gleich den anderen proteolytischen Fermenten dem Gesetze von SCHÜTZ-BORISSOW folgt.

Die Lagg. des Labferments (Labextrakte MERCK) waren unwirksam gegen rohes Serumalbumin, gekochtes Eieralbumin, Gelatine. Auf gekochtes Serumalbumin wirkten sie nur in verschwindendem Maſse bei Säuerung und 37° ein; eine auf Serumalbumin unter diesen Bedingungen gleich stark einwirkende Pepsinlsg. vermochte bei Zimmertemperatur und neutraler Rk. Kaseïn nicht anzugreifen. In den Labextrakten ist daher ein eigenes, mit keinem der bisher bekannten proteolytischen Fermente identisches Ferment anwesend, das durch seine strenge Spezifität gegen Kaseïn ausgezeichnet ist. Das Ferment ist unwirksam gegen die ungerinnbare Frauenmilch; auf geronnenes Kuhkaseïn wirkt es bei neutraler Rk. ebensowenig ein.

Labgerinnung (resp. p-Kaseïnbildung) und Labspaltung folgen verschiedenen Gesetzen für die Relation zwischen Konzentration und Wirksamkeit, erstere dem „Zeitgesetz", letztere dem SCHÜTZ-BORISSOWschen Gesetz. Beide sind nicht der Ausdruck einer einzigen Fermentwrkg. Die Verschiedenheit beider Fermente zeigte sich auch noch dadurch, daſs bei Digestion der Extrakte mit Alkalicarbonat die spaltende Wrkg. des Extraktes weitaus stärker geschwächt wurde, als die koagulierende. (Wien. klin. Wchschr. **19**. 143—44. 8/2. Graz. Med. Klinik.) PROSKAUER.

Wales H. Packard, *Über die Resistenz gegen Sauerstoffmangel und eine Methode, diese zu erhöhen.* Erhöhte Alkaleszenz des Blutes von Fundulus heteroclitis, hervorgebracht durch Injektion von 3—8 Tropfen einer $^5/_{16}$-n. $NaHCO_3$-Lsg., erhöht den Widerstand gegen Sauerstoffmangel, sinkende Alkaleszenz, hervorgerufen durch Injektion von $^1/_{250}$—$^1/_{500}$-n. Lsg. von Essigsäure, erniedrigt denselben. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 30—41. 1/12. 1905. WOODS Hole Marine Biological Lab. u. Biolog. Abt. des BRADLEY Polytechn. Inst. Peoria. Illinois.) RONA.

Eduard Pflüger, *Über Ernährung mit Eiweiſs und Glykogenanalyse.* Vf. hat schon früher (PFLÜGERs Arch. **108**. 119; C. **1905**. II. 68) darauf hingewiesen, daſs Kabliaufleisch im Maximum nur etwa 0,5% Fett u. nur Spuren von Kohlehydraten und keine Glykoproteïde enthält. Vf. hat im Winter u. Sommer dasselbe Resultat erhalten. Beim Kochen des Fleisches gehen Salze in Lsg. Will man diese mit verfüttern, so dampft man das Kochwasser ein, verascht den Rückstand und gibt diese Asche zu heiſser Glutinlsg. In Form von Gallerte verteilt, schädigen die Salze die Verdauung nicht, wohl aber, wenn sie direkt zum Futter zugefügt werden. Sie bewirken dann Durchfall. — Sehr fettarm ist, wie Vf. früher schon festgestellt hat, die *Nutrose*. Sie enthält etwa 0,4% Fett. Zum Schluſs gibt Vf. seine neueren Erfahrungen über Glykogenanalyse wieder. (PFLÜGERs Arch. **111**. 303—8. 20/2. Bonn. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

Wilhelm Seitz, *Die Leber als Vorratskammer für Eiweiſsstoffe.* Vf. arbeitete mit Hühnern und Enten und stellt fest, daſs die Leber bei gemästeten Tieren im Vergleich zu hungernden mit einer Zunahme des Gewichtes auch eine Steigerung des Stickstoffgehaltes zeigt. Es findet bei Eiweiſsfütterung eine Anreicherung der Leber an Eiweiſs statt. Die Erscheinung steht mit der Glykogenbildung in der Leber nach Fütterung von Kohlehydraten in Parallele. (PFLÜGERs Arch. **111**. 309 bis 334. 20/2. Bonn. Physiol. Inst.) ABDERHALDEN.

K. Iwanow, *Über die Zuckerbildung in der isolierten Leber.* (*Chemisch-pharmakologische Studien.*) (Centr.-Bl. f. Physiol. **19**. 891—92. 24/2. — C. **1906**. I. 574.) BLOCH.

M. X. Sullivan, *Die Physiologie des Verdauungstraktes der Elasmobranchier.* Vf. dehnte seine Unterss. auf folgende Elasmobranchier aus: Mustelus canis, Carcharias littoralis, Squalus acanthias, Carcharinus obscurus, Lamna cornubica, Galeocerdo tigrinus, Tetronarce occidentalis. Aus den Befunden sei hervorgehoben: Glycerin-HCl-Extrakte der Magenschleimhaut verdauen Fibrin am besten bei 38° unter B. von Syntonin, Proteosen und Pepton. Im Hungerzustand ist der Mageninhalt neutral, während der Verdauung ist er stark sauer. (Gefunden wurde durchschnittlich, je nach Spezies, 0,229—0,812% wirksame HCl). In der Spiralklappe konnten Leucin u. Tyrosin gefunden werden; das Pankreas hat also eine ähnliche Wirksamkeit wie bei den höheren Tieren. Frisches Pankreas emulgiert Olivenöl. Glycerinextrakte von Mustelus canis spalten Stärke in Zucker. Chitin wird nicht verdaut. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 42—45. 1/12. 1905. WOODs Hole. Mass. Lab. of the U. S. Bureau of Fisheries. Lab. of Comparative Anatomy. BROWN-Univ.) RONA.

Waldemar Koch, *Beziehung der Kreatininausscheidung zum Wechsel der Nahrung.* Die ausgeschiedenen Kreatininmengen sind sowohl beim Menschen als beim Hund bemerkenswert konstant. (Für 1 kg und 24 Stunden bei ersterem 26 bis 30 mg, bei letzterem 24—26 mg.) Bei gewöhnlicher Diät kann man für die Methylgruppe des ausgeschiedenen Kreatinins die Methylgruppen des eingeführten Lecithins und Kephalins ganz in Rechnung ziehen. Bei einem Übermaſs von Lecithin und Kephalin ist dies nicht der Fall, obgleich das Kreatinin sicher vermehrt ist. — Kreatinin zeigt anscheinend besser den „Methylmetabolismus“ als die Umwandlung des Lecithins u. Kephalins an. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 15—29. 1/12. 1905. Missouri. Columbia. Physiolog.-chemisches Lab. der Univ.) RONA.

Orville Harry Brown, *Eine pharmakologische Studie über Anästhetika und Narkotika.* Bei einer bestimmten Konzentration rufen die verschiedenen Anästhetika und Narkotika tiefe Veränderungen in den Eiern des Seesterns hervor, die in einer

partiellen Verflüssigung derselben bestehen. Diese Verflüssigung der Eier tritt bei stärkerer u. schwächerer Konzentration der Anästhetika nicht ein; die kons. Lagg. veranlassen eine der Koagulation ähnliche Veränderung. (Amer. Journ. of Physiology **15**. 85—97. 1/12. 1905. St. Louis. Physiol. Abt. der Univ.) RONA.

N. H. Alcock, *Wirkung der Anästhetika auf lebendes Gewebe. I. Die Wirkung auf den isolierten Nerv.* Chlf. und Ä. (vielleicht auch A.) rufen bei ihrer Wrkg. auf den isolierten Froschnerven eine EMK. hervor, deren maximaler Wert ca. 0,030 Volt beträgt u. von demselben Zeichen, wie der Ruhestrom ist. Chlf. u. Ä. rufen keine Änderung in dem (elektrischen) Widerstand des Nerven hervor, vermindern jedoch die Polarisation. (Proc. Royal Soc. London **77**. Serie B. 267—83. 26/2. 1906. [14/12.* 1905.] London. Physiolog. Lab. der Univ. und St. Mary's Hospital Medical School.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Slator, *Studien über Gärung. I. Die chemische Dynamik der alkoholischen Hefegärung.* (J. Chem. Soc. London **89**. 128—42. Januar. — C. **1906**. I. 383.) POSNER.

W. Omelianski, *Über Methanbildung in der Natur bei biologischen Prozessen.* Vf. sucht zu zeigen, daſs die Zahl selbständiger Prozesse, welche in der Natur mit CH_4-Ausscheidung einhergehen, eine weit gröſsere ist, als diejenige der mit H-Entw. einhergehenden Gärungsprozesse; weiter soll nachgewiesen werden, daſs den unter Umständen CH_4 gebenden Stoffen nicht nur verschiedene Repräsentanten N-freier Substanzen (Kohlehydrate, SS.), sondern auch N-haltige Körper (Eiweiſs, Leimstoffe etc.) zuzuzählen sind. Vf. beginnt mit der *CH_4-Gärung der Zellulose*, die zweifellos die Hauptquelle des CH_4 in der Natur abgibt, und bespricht dann *diejenige der Furfuroide* (Gummi arabicum). Das aus letzterem (durch Impfen mit einem Stück verfaulten Papier) erzeugte Gasgemisch bestand nur aus CO_2 u. CH_4. — Die *Methangärung der Essigsäure* vollzieht sich unter Luftabschluſs; auch hier bestand das Gas nur aus CO_2 u. CH_4. Der %-Gehalt an CH_4 war in denjenigen Kulturen besonders hoch, welche in der Lag. von Mineralsalzen mit einem 1%ig. Zusatz von Kaliumacetat geführt wurden; er erreichte hier 95% u. darüber. Vf. führt als Quellen der CH_4-Gärung hier noch Buttersäure, Milchsäure und Milchzucker an.

CH_4 liefern bei der Gärung ferner N-haltige Substanzen, wie *Eiweiſsstoffe, Leim, Wolle, Pepton.* Geimpft wurde mit Wolle, die aus den unteren Schichten von Abfällen der Wollreinigung herstammte. Überall bestand das Gasgemisch aus CH_4 und CO_2. — Die CH_4-Vers. von Milch- und namentlich von Essig- und Buttersäure bildet ein Zwischenglied zwischen der CH_4-Gärung N-freier und N-haltiger Stoffe, da diese SS. als Zersetzungsprod. sowohl der pflanzlichen, als auch der tierischen Stoffe auftreten können.

Diese Tatsachen erklären uns die Beobachtungen ARM. GAUTIERS über den CH_4-Gehalt verschiedener Luftproben und die Abhängigkeit des CH_4-Gehaltes der Luft von dem Gehalt an organischen Stoffen in der dazugehörigen Bodenschicht, wobei es gleichgültig ist, ob der Boden Substanzen von vornehmlich pflanzlicher oder tierischer Herkunft, oder die einen und die anderen in gleichem Verhältnis enthält. Aus der Tatsache der CH_4-Ausscheidung bei verschiedenen Prozessen lassen sich deshalb auch keine Schluſsfolgerungen über die Natur der vers. Substanzen machen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 673—87. 18/1. St. Petersburg. Kais. Inst. f. experim. Med.) PROSKAUER.

J. T. Wood, *Neue Fortschritte in der Bakteriologie der Fäulnis.* Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Arbeiten auf dem Gebiet der Fäulnischemie seit G. Hauser, 1885. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 109—12. 15/2. [24/1.*] Nottingham. Derby.) Leimbach.

W. Henneberg, *Versuche über die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Kartoffelsorten gegen Fäulnisbakterien.* Kartoffeln verschiedener Herkunft wurden mit einem Gemisch von Bakterien, wie sie sich in faulenden Kartoffeln vorfinden, geimpft. Über die Art der eingeimpften Fäulnisbakterien sind die Unterss. noch nicht abgeschlossen. Jedenfalls handelte es sich dabei um eine Granulabakterart und daneben um eine kleinzellige Art. Der Geruch faulender Kartoffeln ist kloakenartig, manchmal riechen sie auch stark nach Amylalkohol. Die einzelnen Kartoffeln derselben Sorte und die einzelnen Sorten untereinander verhielten sich den Bakterien gegenüber ganz verschieden. Analysen von v. Gillern und Fr. Neumann deuten darauf hin, daſs der Zuckergehalt damit im Zusammenhang steht. Je mehr Zucker in der Kartoffel, desto weniger widerstandsfähig ist sie. Es spielen aber dabei auch noch andere Verhältnisse mit eine Rolle. — In den Laboratoriumsverss. lieſs sich eine Infektion der gesunden durch die faulenden Kartoffeln vielfach beobachten; die erste Ursache der Erkrankung dürfte wohl der gröſsere Wassergehalt in der eingeschlossenen Luft oder mehr noch die direkte Benetzung mit dem fauligen Saft sein. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **29**. 52—53. 15/2. Berlin. Techn.-wissensch. Lab. d. Inst. f. Gärungsgew.) Proskauer.

Max Düggeli, *Bakteriologische Untersuchungen über das armenische Mazun.* Mazun, das saure, geronnene Milchgetränk der Armenier, ist bisher eingehender noch nicht untersucht worden. Das beste Mazun wird aus Büffel-, Schaf- und Ziegenmilch gewonnen. Es fanden sich im typischen armenischen Mazun Hefen, langstäbchenförmige Milchsäurebakterien und Bact. Güntheri L.- et N.-ähnliche Organismen. Die isolierte Hefeart vergärt in Reinkultur den dargebotenen Milchzucker unter B. von S., A. und aromatischen Stoffen, die wahrscheinlich den Fettsäureestern nahestehen. Die Milchsäurebakterien aber produzieren aus dem Milchzucker reichlich S., die besonders durch die Tätigkeit der Langstäbchen in der dickgelegten Milch bei 30° bald so stark zunimmt, daſs das Prod. nicht mehr genossen werden kann. Beteiligt sich einer der drei Organismen nicht an der Entstehung des Mazuns, so ist dasselbe zufolge Fehlens der spezifischen Tätigkeit der nicht vorhandenen Mikroben mit bestimmten Fehlern behaftet. Die am wenigsten einschneidende Veränderung des Prod. wird durch das Fehlen des Kurzstäbchens hervorgerufen.

In biologischer Beziehung ist das Mazun mit Kefir, Sauerteig, Käsereisauer etc. in eine Reihe zu stellen. Man kann das Mazun aber nicht als das Prod. der Symbiose der 3 als nötig erkannten Organismen ansehen. Bei der Bereitung des Mazuns ruft jeder der letzteren der Hauptsache nach offenbar diejenigen Umsetzungen hervor, durch welche seine Tätigkeit bei Einzelverimpfung auf Milch charakterisiert ist. Die schon nach kurzer Tätigkeit der langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien zu beobachtende Säurezunahme schützt das entstehende Mazun vor allenfalls eintretender Luftinfektion und vor der Entw. der widerstandsfähigen Bakterienarten, die beim Aufkochen der Milch nicht abgetötet werden und sonst leicht störend wirken können. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 577—600. 28/12. [Okt.] 1905. Zürich. Landw.-bakter. Lab. des eidgen. Polytechn. Zürich.) Proskauer.

A. Peter und **M. Schneebeli**, *Ein bemerkenswerter Fall von nachträglicher*

Käseblähung. Es wurde in einem 3 Wochen alten, nachträglich geblähten Käse eine stark gasbildende Abart des Bakt. lactis aerogenes gefunden. Da 24 nacheinander fabrizierte Käse gleich stark gebläht waren, u. der Mikroorganismus sich in dem untersuchten Käse fast in Reinkultur vorfand, muſs er als der wahrscheinliche Erreger der Betriebsstörung bezeichnet werden. Diese Ansicht wird gestützt durch die Herst. eines Versuchskäses mit der Reinkultur des Organismus, wobei eine zwar weniger heftige, aber doch ähnliche, nachträgliche Blähung des Käses stattfand. Das bei der Blähung entstandene Gas bestand hauptsächlich aus CO_2. Auf den verschiedensten Nährböden, z. B. Zuckerbouillon, Milch, Molkengelatine, bildete der erwähnte Bacillus fadenziehende, schleimige MM.; bei Milch wird der Rahm stark, das Serum schwach fadenziehend. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. 600—5. 28/12. 1905. Bakt. Lab. Molkereischule Rütti-Bern.) PROSKAUER.

P. Lindner, *Einiges über den Weinbukettschimmel (Sachsia suaveolens).* Dieser vom Vf. vor 17 Jahren entdeckte Pilz fiel in Würzegelatinekulturen durch sein rein weiſses Luftmycel und den entwickelten weinbukettartigen Geruch auf. Vf. beschreibt den Pilz, der noch durch das Auftreten zahlreicher Fetttropfen in älteren, an der Luft gewachsenen Mycelfäden bemerkenswert ist. Neuere Unterss. wiesen seine gärungserregende Eigenschaft nach; in Bezug auf den Endvergärungsgrad übertraf er mit den Dextrin vergärenden Hefen Schizosaccharomyc. Pompe und octosporus andere Kulturhefen u. stand darin nur der Logoshefe nach. Die Sachsia vergor Dextrin, Glucose, d-Mannose, d-Galaktose, Fruktose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Raffinose und β-Methylglucosid; unvergoren blieben Inulin, Trehalose, Melibiose, α-Methylglucosid, sowie Arabinose, Xylose, Rhamnose, l-Sorbose, α-Glucoheptose und Tagatose. — Vf. beschreibt das Verhalten des Pilzes auf ungehopfter und gehopfter Würze, die erstere vorher durch Pediococcus acidi lactici milchsauer gemacht war. Bei Luftzutritt scheinen die Würzebestandteile noch ganz anders ausgenutzt und assimiliert zu werden, als bei Luftabschluſs. Die von der Sachsia erzeugte S. ist noch nicht näher festgestellt worden. Gehopfte Würze wird durch die Sachsia unter B. von 6,9 Vol.-% A. in eine nach Porter schmeckende Fl. verwandelt. Von MIRSCH u. EBERHARD wird der Pilz zur Erzeugung eines Getränkes aus Äpfelsaft zu verwenden gesucht. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **29**. 55. 15/2. Berlin. Bot. Lab. d. Ver. f. Spiritusfabrikanten in Deutschland.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa und **Eugen Vitek**, *Über den Einfluſs der Bakterien auf die Metamorphose der Salpetersäure im Boden.* (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **9**. 49—81. — C. **1905**. I. 1608; s. auch C. **1905**. II. 149.) MACH.

J. Stoklasa, *Über die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des elementaren Stickstoffs durch Azotobakter und Radiobakter.* Unter Mitwrkg. von **Adolf Ernest**, **Johann Trnka** und **Eugen Vitek**. (Vorläufiger Bericht.) Nach den vorliegenden Unterss. ist Radiobakter zur N-Sammlung nur in sehr schwachem Grade befähigt, auch vermag er in Synergie mit Azotobacter chroococcum letzteren nicht zu stärkerer N-Assimilation aus der Luft anzuregen. Für Azotobakter erwies sich *Glucose* als eine bessere C-Quelle wie *Mannit.* Azotobakter ist ein äuſserst intensiv atmender Organismus; von 1 g trockner Bakterienmasse wurden durchschnittlich in 24 Stunden 1,273 g CO_2 ausgeatmet, bei dem Denitrifikanten Bact. Hartlebi nur 0,6 g und bei der Ammonisationsbakterie Clostridium gelatinosum 0,48 g CO_2. An Abbauprodd. des *Mannits* wurden A., Milchsäure, Essigsäure, in einem Falle auch Buttersäure konstatiert, Bernsteinsäure und Ameisensäure dagegen nicht. Der Abbau der *Glucose* erfolgt ziemlich ähnlich, hier wurde A., Milchsäure, Essigsäure u. auch Ameisensäure nachgewiesen. An Gasen bilden sich nur CO_2 und H_2. An H_2

wurden in den entwickelten Gasen gegenüber von CO_2 nur geringe Mengen gefunden, doch entstehen wahrscheinlich reichlichere Mengen, die jedoch gröfstenteils in statu nascendi zu H_2O oxydiert werden. Die Vergärung der beiden Kohlehydrate hat man sich so vorzustellen, dafs sie durch die glykolytischen Enzyme, die bei Bact. Hartlebi isoliert worden sind (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenkunde II. **14**. 493; C. **1905**. II. 149), bei O_2-Zutritt in Milchsäure, A., Essigsäure und Ameisensäure gespalten werden. Ferner wird CO_2 und H_2 gebildet. Es ist anzunehmen, dafs dem Wasserstoff bei der Assimilation des Stickstoffs eine wichtige Rolle zukommt. (Ber. Dtsch. bot. Ges. **24**. 22—32. 21/2. [22/2.] Prag. Chem.-physiol. Vers.-Stat. d. techn. Hochschule.) MACH.

Wm. B. Wherry, *Untersuchung über den Nitrat- und Nitritgehalt von Wittepepton. Mit besonderer Berücksichtigung seines Einflusses auf die Demonstration der Indol- und der Cholerarotreaktionen.* Die scharlachrote „Cholerark.", die übrigens nicht spezifisch ist, ist von der purpurroten „Indolrk." zu unterscheiden. Nitrite u. wahrscheinlich auch Nitrate können in Stoffen verschiedenen Ursprungs — in gewissen Wassersorten, Peptonen, Filterpapier — enthalten sein, u. geben deutliche Nitritrk. mit Sulfanilsäure und Naphtylamin. Der Choleravibrio produziert keine Nitrite in nitrat- und nitritfreier Peptonlsg., die aus frei von Nitriten dialysiertem Wittepepton hergestellt ist. (Department of the interior Bureau of government Laboratories. Biological Laboratory. Nr. **31**. Mai 1905. 17—26. Manila. Sep.) RONA.

R. Perotti, *Oligo- und mesonitrophile Bakterien der römischen Campagna.* Bakteriologische Unterss. des Bodens aus der Umgegend Roms mit Berücksichtigung der oligo- und mesonitrophilen Bakterien (vgl. M. W. BEYERINCK, Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. 2. Abt. **7**. 561). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. II. 623—29. [3/12.* 1905.] Roma. Lab. für agr. Bakteriologie der R. Statione di Patologia vegetale.) RONA.

James B. Garner u. Walter E. King, *Die keimtötende Wirkung des Kaliumpermanganats.* Nach nur annähernden Ermittlungen von JÄGER „STERNBERGs Bacteriology" S. 186) wirkt eine 5%ige $KMnO_4$-Lsg. (ca. 1,6-n.) keimtötend auf alle pathogenen Organismen mit Ausnahme des Tuberkelbacillus, während eine 1%ige Lsg. (ca. 0,32-n.) nicht wirksam ist. Nach MIQUEL (l. c.) ist $KMnO_4$ im Verhältnis 1 : 285 (ca. 0,091-n.) ein Antiseptikum. Vff. beschreiben (vorläufige) Verss. mit **Bacillus typhosus**, die zu dem Resultate führten, dafs Lsgg. von $KMnO_4$, deren Konz. $^1/_{455}$-n. übersteigt, auf Bac. typhosus keimtötend wirken. (Amer. Chem. J. **35**. 144—47. Febr. Crawfordsville, Ind. Peck Chem. Lab. Wabash Coll.) ALEX.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. C. Maillard u. Lucien Graux, *Über die Existenz von Dicarbonaten in den Mineralwässern und über die angeblichen Anomalien ihres osmotischen Druckes.* Viele, besonders die freie Kohlensäure enthaltenden Mineralwässer, besitzen eine kleinere Gefrierpunktserniedrigung als gleich konz. NaCl-Lsg. Manche Balneologen haben daraus geschlossen, dafs die Salze sich in den natürlichen Wässern in einem besonderen, „hypotonischen" Zustande befinden. GRAUX hat andererseits wahrscheinlich gemacht, dafs in diesen Wässern die freie Kohlensäure nicht osmotisch wirksam ist (S. 634). Der Vergleich eines natürlichen W. mit einer Kochsalzlsg., welche das gleiche Gewicht von NaCl enthält, wie das natürliche W. von Salzen, ist unberechtigt, vielmehr mufs man zur Berechnung des osmotischen Druckes die Anzahl

der Molekeln und Ionen berechnen. Tut man dies für das W. von Châtel-Guyon (S. 634), so erhält man eine molekulare Konzentration von 0,2095 — bei Berechnung der CO_2 als Dicarbonat — und entsprechend einer Gefrierpunktserniedrigung von —0,388°. Der Versuch ergab —0,338, also ungefähre Übereinstimmung, wenn man die unvollständige Dissociation in Rechnung zieht; berechnet man dagegen die Salze als Carbonate u. die freie CO_2 als osmotisch unwirksam, so erhält man 0,302°, also einen zu kleinen Wert. Die richtige Anwendung der kryoskopischen Gesetze bringt die angeblichen osmotischen Anomalien der natürlichen W. zum Verschwinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 404—7. [12/2.*].) SACKUR.

Johann Szaboky, *Die osmotische Konzentration von Gleichenberger Mineralwässern.* Zur Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung wurde der Einfluſs der CO_2 mitberücksichtigt. Die CO_2 verhält sich hinsichtlich der Best. von Δ sehr aktiv. Der BECKMANNsche App. in seiner gewöhnlichen Form bietet daher in diesem Falle gewisse Schwierigkeiten. Um richtige Zahlen für Δ der CO_2-freien Mineralwässer zu erhalten, darf weder der Auskoch- noch der Durchlüftungsprozeſs bis zur Trübung der Fl. fortgesetzt werden. Deshalb untersucht Vf. u. a. auch, innerhalb welcher Grenzen sich die Änderung der osmotischen Konzentration $\left(\frac{\Delta}{1{,}85}\right)$ bei den leicht trübenden Wässern bewege, und welchen Einfluſs das Aufbewahren der Wässer in Flaschen ausübe. Vf. rangiert dann die Gleichenberger Wässer nach ihren $\Delta\Delta$ vor und nach der Beseitigung der CO_2. (Wien. klin. Wchschr. **19**. 149 bis 152. 8/2. Gleichenberg.) PROSKAUER.

H. M. Quanjer und **A. Vürtheim**, *Ein Fall von Beschädigung der Vegetation durch Rauch.* Vff. haben einen Fall von Rauchbeschädigung untersucht, der bei Schiedam beobachtet worden war und mit der Nachbarschaft von 1 Weiſsglas-, 5 Packglas- und 1 Sodafabrik in Zusammenhang stehen konnte. Im Rauch der Glasfabriken findet sich SO_2 und HF, daneben bisweilen As_2O_3, im Rauch der Sodafabrik SO_2 und HCl. Die Bestimmung des Aschegehalts der geschädigten Pflanzen brachte keinen Aufschluſs. Der H_2SO_4-Gehalt war sowohl bei den schwer und akut geschädigten Pflanzen, als auch bei den nur leicht und chronisch geschädigten hoch, in einem Fall bei den letzteren höher als bei den ersteren, sonst immer am höchsten bei den akut geschädigten Pflanzen. Also ist SO_2 in der Luft schädlich, kann aber nicht als Ursache der akuten Erkrankung der Pflanzen angesehen werden. Dasselbe gilt für Cl, so daſs die Nähe der Sodafabrik als Ursache der akuten Krankheitserscheinung ausscheiden muſs. As_2O_3 wurde überhaupt nicht gefunden, wohl aber beweisen die Rkk. auf F, daſs HF die Ursache der akuten Beschädigung ist. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 181—87. 24/2. 1906. [Dez. 1905.] Amsterdam. Hoorn.) LEIMBACH.

R. W. Raudnitz, *Sammelreferat über die Arbeiten aus der Milchchemie.* Als eigene Beobachtung des Vfs. über die Wrkg. von Lab auf Acidkaseïn sei aus diesem Sammelreferat hervorgehoben, daſs die Ausfällung in Acidkaseïnlsgg. auch bei Abwesenheit jedes Kalksalzes eintritt. Kalksalze beschleunigen sie nur. Während sich das Parakaseïn durch seine gesteigerte Fällbarkeit mittels $CaCl_2$ vom Kaseïn unterscheidet, verhält sich das „p-Acidkaseïn“ gegen $CaCl_2$ wie das Acidkaseïn. (Monatsschrift für Kinderheilkunde **4**. 559. Februar. Prag.) RONA.

R. Tanner Hewlett, *Experimentelle Untersuchungen über Buddes Prozeſs der Milchsterilisierung.* Das „Buddesieren“ der Milch beruht auf einem Zusatz von H_2O_2 und nachherigem Erhitzen der Milch auf 50—52° (vgl. Münch. med. Wchschr. **52**. Nr. 23; C. **1905**. II. 158). Vf. hat das Verf. einer Nachprüfung unterzogen.

wobei er 15—17 ccm einer 3%ig. H_2O_2-Lsg. für 1 l Milch benutzte, nachdem er vorher die Milch mit pathogenen Keimen infiziert hatte. Alle nicht Sporen bildenden Keime jeder Art gingen durch das „Buddesieren" zugrunde, die Sporen bildenden wurden in ihrer Menge verringert. Die gewöhnlich in der Milch vorkommenden Saprophyten nahmen um 99% ab, so dafs die so behandelte Milch bei Zimmertemperatur 12—14 Tage haltbar war. Hinsichtlich des Geruches, Geschmackes, der Farbe, des Butterungsvermögens unterschied sich die H_2O_2-Milch nicht von der natürlichen. (The Lancet **170**. 209—11. 27/1. London.) PROSK.

E. Baumann, *Bemerkungen zu der Arbeit von Mstislaw Lukin, Moskau: Experimentelle Untersuchungen über Sterilisierung der Milch mit Wasserstoffsuperoxyd, unter spezieller Berücksichtigung des von Budde angegebenen Verfahrens.* (Vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 20. 165; C. **1905**. II. 1039.) Vf. hält die von LUKIN gegen seine Arbeit (Münch. med. Wchschr. **52**. Nr. 23; C. **1905**. II. 158) erhobenen Einwände verschiedenster Art für haltlos, namentlich den auf die Temperatur bezüglichen. Der Unterschied von wenigen Graden (45 und 52°) könne auf die Einw. des H_2O_2 auf pathogene Bakterien nicht von grofsem Einflufs sein. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 639—40. 28/12. 1905. Metz. Bakter. Anst. f. Lothringen.) PROSKAUER.

Frederick D. Chester und **Thomas R. Brown**, *Über die Einwirkung von Formaldehyd bei der Milchkonservierung.* Bei Verwendung von 1 : 2000 Formaldehyd nahm die Keimmenge sehr schnell ab, und zwar schon in den ersten 24 Stunden; nach ca. 5 Tagen ist die betreffende Milch als „praktisch steril" anzusehen; nur die Sporen blieben am Leben. Geht man mit dem Formalinzusatz bis 1 : 40000 herunter, so beobachtet man eine mit der Abnahme des Zusatzes parallel verlaufende Verringerung der Entwicklungshemmung der Bakterienflora in der Milch. — Mit Formalin versetzte und bei 25° aufbewahrte Milch zeigt eine Zunahme an Milchsäurebakterien, wogegen die anderen Mikroben entweder im Wachstum gehemmt oder abgetötet werden. Wenn man also Milch mit Formalin bei 25° stehen läfst, so findet eine harmlose Milchsäuregärung und eine Unterdrückung der die Milch schädigenden Bakterien statt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **15**. II. Abt. 629 bis 639. 28/12. 1905. Delaware. Lab. des staatl. Gesundh.-Amtes.) PROSKAUER.

Bettges und **Heller**, *Zur Sarcinafrage.* Der Nachweis von Sarcinen in den von den Vff. untersuchten Betriebshefen nach dem CLAUSSENschen Verf. (Z. f. ges. Brauw. **27**. 117; C. **1904**. I. 1028; II. 1065) gelang nicht, dagegen gelang er mittels des LINDNERschen Vaselineinschlufspräparates. Das Verf. wurde in der Weise für die Zwecke der Praxis noch modifiziert, dafs Vff. ein Nährsubstrat bereiteten, welches ein ungehopftes, endvergorenes, kleistertrübes, neutrales Bier vorstellt, dessen Gehalt an A. je nach dem Zusatz variabel gemacht (2—2,5%) werden kann. Es wird genau die Herst. des Präparates geschildert. Man kann auch FREUDENREICHsche Kolben für den Nachweis verwenden. — Der Pediococcus, den Vff. in ihrem Falle vorfanden, ähnelt dem von CLAUSSEN beschriebenen *Pediococcus damnosus*.

In einem Kapitel, das den Titel „Praktischer Teil" führt, wird der Gang der Unterss. mitgeteilt, welche dazu dienten, die Infektionsquelle ausfindig u. unschädlich zu machen. Vff. kommen hier zu dem Schlusse, dafs der Gärbottich in vielen Fällen die Infektionen veranlafst. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 69—74. 17/2. Kiel. Betriebslab. d. Schlofsbrauerei A.-G.) PROSKAUER.

P. Süfs, *Zur Anwendung des Paraguaytee (Mate).* Ein Aufgufs von Mate ruft bisweilen Vergiftungserscheinungen hervor. Infolge mikroorganischer Zers. bildet

sich eine gewisse Menge *Cholin*, das sich bisweilen in Muscarin u. analoge giftige Substanzen umwandelt. (Pharm. Centr.-H. **47**. 166—67. 1/3.) BLOCH.

H. Lührig und **R. Thamm**, *Beiträge zur Kenntnis der Gewürze. I. Pfeffer und Zimt.* Vff. haben Unterss. darüber angestellt, ob die Best. der Alkalität der Mineralbestandteile auch für die Beurteilung der Gewürze Anhaltspunkte bieten könnte. Da die absoluten Zahlenwerte bei den natürlichen Schwankungen des Aschengehaltes von vornherein wenig Anhaltspunkte versprachen, wurde geprüft, ob nicht relative Werte, wie das Verhältnis der Gesamtasche zu deren l. Anteil, ferner das der gesamten Alkalität zu der wasserl., sowie die Alkalitätszahlen gewisse Regelmäßigkeiten erkennen ließen. Bei neun selbstgemahlenen Proben von schwarzem Pfeffer war je als Mittel-, Höchst- und Niedrigstwert der Wassergehalt 12,61—12,97—12,27%, in HCl unl. Asche 0,103—0,265—0,040% u. auf sandfreie Trockensubstanz berechnet Rohfaser 13,6—14,3—12,8%, Gesamtasche 5,02—5,60—4,67%, der in W. l. Asche 3,19—3,57—2,46%, Gesamtasche zu l. Asche wie 100 : 63,8—69,9—43,9. Die Alkalität betrug in ccm n. für 100 g der Gesamtasche 52,4—54,9—49,1, der in W. l. Asche 26,2—28,6—15,7, der in W. unl. Asche 26,1—38,3—20,5. Es betrug die Alkalitätszahl in ccm n. der Gesamtasche 10,47—11,3—9,6, der in W. l. Asche 8,2—9,1—6,4. Die gleichen Zahlen von 9 Proben gemahlenen Pfeffers des Handels wichen von diesem Werte nur unerheblich ab. Die für den Rohfasergehalt gefundenen Werte bestätigen die Angaben von SPAETH (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **9**. 577; C. **1905**. II. 81) so daß sich die Vff. seiner Beurteilung sowohl hinsichtlich der Wertschätzung der Rohfasserbestimmung als wichtigsten Anhaltspunktes bei in Betracht kommenden Schalenzusatz, als auch der Festsetzung einer Höchstgrenze von 17,5% anschließen. Der letzte Wert erscheint ihnen sogar schon überreichlich hoch genommen.

In 9 Proben selbstgemahlenem *Ceylonzimts* fanden Vff. folgende Mittel-, Höchst- u. Niedrigstwerte: W. 11,02—12,03—8,55%, Asche 4,74—5,32—3,85%, Sand 0,04—0,08—0,02%. In der sandfreien Trockensubstanz war Gesamtasche 5,28—5,96—4,30%, in W. l. Asche 1,56—1,84—1,26%, Verhältnis der Gesamtasche zu l. Asche wie 100 : 29,5—32,3—27,0. Die Alkalität betrug in ccm n. für 100 g der Gesamtasche 92,2—104,5—72,9, der in W. l. Asche 14,7—18,1—11,0, der in W. unl. Asche 77,5—88,6—70,5. Es betrug die Alkalitätszahl in ccm n. der Gesamtasche 18,3—18,6—16,7, der in W. l. Asche 9,5—11,3—8,3. Zwei Proben *Cassiazimt* hatten im Mittel 14,25% W., 2,08% Asche, 0,06% Sand. In der sandfreien Trockensubstanz war Gesamtasche 2,36%, in W. l. Asche 0,93%, Verhältnis der Gesamtasche zu l. Asche wie 100 : 39,2. Die Alkalität betrug in ccm n. für 100 g der Gesamtasche 35,07, der in W. l. Asche 6,04, der in W. unl. Asche 29,03. Es betrug die Alkalitätszahl in ccm n. der Gesamtasche 14,84, der in W. l. Asche 6,51. Vff. bemerken ausdrücklich, daß es sich bei diesen Zahlen durchaus nicht um die Aufstellung von Grenzzahlen handelt. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **11**. 129—34. 1/2. 1906. [Nov. 1905.] Chemnitz. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) WOY.

R. Otto und **S. Kohn**, *Untersuchungen alkoholfreier Getränke.* (Forts. von Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **10**. 240; C. **1905**. II. 1126.) Vff. vermissen an den jetzigen alkoholfreien Getränken noch vielfach den guten, anregenden Geschmack. Man stößt nur zu oft noch auf Fälle, wo allzu peinlich angestrebte, unbedingte Naturreinheit einer erlaubten und in vieler Beziehung gerade bei hervorragend gesunden und zuträglichen Getränken wünschenswerten Geschmacksverbesserung den Weg vertritt, namentlich bei der Verarbeitung von Mosten. Es werden Analysen von 5 sterilisierten Mosten und, als eine neue Erscheinung, die von 3 alkoholfreien Weinen mitgeteilt. Diese Prodd. der Firma C. JUNG-Lorch sind vergorene Weine,

aus denen nachträglich der A. durch Dest. in geeigneten App. entfernt ist. Die Haltbarkeit dieser Erzeugnisse wird lediglich durch Sterilisieren unter Luftabschluſs bewirkt. Auſser einem Zucker- und CO_2-Zusatz, welcher ähnlich wie beim Champagner die anregende Wrkg. beim Genuſs wesentlich steigert, enthalten diese Weine keinerlei fremde Zusätze. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **11**. 134—36. 1/2. Proskau. O.-S. Chem. Abt. der Versuchsst. des Kgl. pomolog. Inst.) Woy.

Agrikulturchemie.

Herrmann Warmbold, *Untersuchungen über die Biologie stickstoffbindender Bakterien. Ein Beitrag zur Kenntnis der Veränderungen im Stickstoffgehalte des unbebauten Ackerbodens.* Nach einer Übersicht über die bisherigen Forschungen über *Stickstoff*bindung und -entbindung im *Boden* berichtet Vf. über ausgedehnte Unterss., durch welche die allgemeinen Bedingungen der N-Bindung unter natürlichen Verhältnissen, der Einfluſs von Temperatur, Wassergehalt und Durchlüftung hierauf, u. die Wrkg. N-sammelnder Bakterien in Rein- u. Mischkulturen studiert werden sollten. Den Anlaſs hierzu gab eine Beobachtung von Koch, daſs Bodenproben, auf Beton im Freien gelagert, während des Winters erheblich an N zugenommen hatten. Vf. hat bei seinen Verss., auf deren Anordnung und Verlauf nicht näher eingegangen werden kann, folgende Beobachtungen gemacht: 1. Sterilisierter Ackerboden von sehr poröser Struktur mit 16—30% W. hat sich in Mengen von 50—150 g bei Absperrung mittels H_2SO_4 gegen die Auſsenluft und bei starker Durchlüftung in 2 Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen stark an analytisch nachweisbarem N angereichert. — 2. Die N-Bindung im sterilen Boden blieb in 3 weiteren Versuchsreihen aus unbekannten Gründen aus. — 3. Die N-Anreicherung des sterilen u. die des rohen Bodens zeigte keine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. — 4. In dünnen Bodenschichten poröser Struktur übt der Gehalt an W. bei regelmäſsiger Durchlüftung keinen erkennbaren Einfluſs auf den N-Gehalt aus. — 5. In Gefäſsverss. mit 13,5 kg Boden war der W.-Gehalt von Einfluſs; am günstigsten wirkten 20% W. — 6. Bei 10% W. u. weniger fand keine Anreicherung oder aber eine starke Verminderung des N-Gehalts statt; diese verschiedene Wrkg. beruht wohl auf der in den beiden Versuchsböden verschiedenen Bindungsform des N. — 7. Die bei weniger als 3% W. beobachteten N-Verluste können nicht durch Denitrifikation erklärt werden, da Nitrat-N anfänglich nicht vorhanden u. sich jedenfalls auch nicht bilden konnte. — 8. Entw. von Algen auf der Bodenoberfläche beeinfluſste den N-Gehalt günstig. — 9. In sterilem Boden (3 kg) wurde bei 3—20% W. der N-Gehalt nicht geändert, bei 30% dagegen vermindert. — 10. Eine Wrkg. der Durchlüftung war weder bei rohem, noch bei sterilem Boden (150 g in dünner Schicht) nachweisbar. — 11. In Gefäſsverss. (13,5 kg Boden mit 15% W.) begünstigte häufige Durchlüftung den N-Gehalt. — 12. Künstlich hergestellter *Humus* hat weder die N-bindende Fähigkeit des Bodens günstig beeinfluſst, noch konnte er von Bodenbakterien in künstlichen Nährböden als C-Quelle benutzt werden. — 13. Unter 5° und bei 50° wurde in künstlichen Kulturen von N-sammelnden Bodenbakterien kein N festgelegt. — 14. Die günstigste Temperatur lag für die N-Bindung zwischen 18—31°. — 15. Die Fähigkeit der N-Bindung ist bei verschiedenen, unter gleichen Bedingungen gewonnenen und kultivierten Reinkulturstämmen von *Azotobakter* eine äuſserst verschiedene. Unter möglichst gleichen Bedingungen gewonnene Mischkulturen zeigten das gleiche Verhalten. — 16. Schwach diffuses Tageslicht scheint in künstlichen Kulturen von Azotobakter einen günstigen Einfluſs auf die N-Assimilation auszuüben. (Landw. Jahrbb. **35**. 1—123. 13/2. Göttingen. Landw.-bakt. Inst. d. Univ.) Mach.

A. Müntz und **E. Lainé**, *Die Rolle der organischen Substanz bei der Nitrifikation.* Das Studium der Nitrifikationsvorgänge in Nährlsgg., die als N-Quelle neutrale Lsg. von humussaurem Ammonium, bezw. Ammoniumsulfat enthielten, wie in humusreichen u. humusarmen *Böden* hat zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die organische Substanz in Form von *Humus* hindert auch in großen Mengen nicht die Nitrifikation, sie ist ihr vielmehr günstig. — 2. Die Ggw. großer Humusmengen ist jedoch keine unerläßliche Bedingung, da auch die humusarmen Böden zu einer intensiven Nitrifikation gebracht werden können. — 3. Die Humussubstanz scheint günstig auf die Vermehrung der Organismen einzuwirken; in dieser Hinsicht ist ein Boden um so reicher an aktiven Organismen und um so geeigneter, eine schnelle Nitrifikation hervorzurufen, je mehr Humus er enthält. Die Annahme, daß die organischen Substanzen auf den Verlauf der Nitrifikation hemmend einwirken, ist aufzugeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 430—35. [19/2.*].)

P. Vageler, *Untersuchungen über den anatomischen Bau des Getreidehalmes auf Niederungsmoor und seine Änderung unter dem Einfluß der Düngung.* Die anatomische Unters. von *Roggenstroh*, das auf einem typischen Niederungsmoor und zwar auf 8 Parzellen gezogen wurde, die 6 Jahre hintereinander in gleicher Weise gedüngt waren, hat zu folgenden Schlüssen geführt: 1. Jede Düngung, abgesehen von einseitiger P_2O_5-Düngung, hebt im allgemeinen die Festigkeitsfähigkeit des Halmes durch Vergrößerung der als aktiv aufzufassenden Teile auf Kosten der Zellwandung; mit der Düngermenge steigt namentlich die Stärke der parenchymatischen Gewebe. — 2. *Kalium* zeigt eine durchaus günstige, ohne daß dadurch die Festigkeit des Halmes leidet. — 3. *Stickstoff* ist zu gegenüber der Halmlänge u. der Ausbildung der Gefäßbündel, verringert die Menge des Hypoderms, wodurch die Festigkeit des Halmes leidet. In nation mit K_2O ist die zellwandschwächende Wrkg. besonders stark. — *phorsäure* in alleinigem Überschusse zeigt starke Giftwrkg., die sich zu niedrigem Ertrage äußert. Sie beeinflußt nur das Stützgewebe günstig; jedoch die Gesamtzellwandmenge; in Kombination mit K_2O und N dagegen spricht ihr Verhalten dem von LIENAU u. anderen beobachteten „gewebeverden" Einfluß. (J. f. Landw. **54**. 1—30. 16/2.)

E. Schulze, *Über den Nährwert der in den Futtermitteln enthaltenen proteïnartigen Stickstoffverbindungen.* An eine frühere Abhandlung (J. f. Landw. **52**. 305; C. **1905**. I. 117) anknüpfend, erörtert Vf. eingehend die Bedeutung den Wert der nicht eiweißartigen N-Verbb., soweit die bisherigen Kenntnisse Beurteilung zulassen. Hiernach ist es aus verschiedenen Gründen für wahrlich zu erklären, daß manche dieser Substanzen beträchtlichen Nährwert besitzen, während andere, wie das *Asparagin* (vgl. S. 574 und 586) und vielleicht auch *Glutamin*, keinen oder nur geringen Nährwert haben. (J. f. Landw. **54**. 6—

K. Andrlík, **V. Stanék** und **J. Urban**, *Der Nährstoffverbrauch bei Zuckerrüben und Setzlingen.* Aus der Unters. von Mutterrüben und Setzlingen von denen Gewichts und der von ihnen gelieferten Ernteprodd. hat sich folgendes ergeben: 1. Der Vorrat an Nährstoffen in der Wurzel am Ende des 1. Vegetationsjahres beträgt nur 8—10 % der Menge, welche die Pflanze im 2. Jahre verbraucht. — 2. Der Nährstoffverbrauch bei den *Samenrüben* kann ein verschiedener sein, hängt wahrscheinlich von den im Boden vorhandenen Nährstoffen und der Qualität des erzeugten Samens ab. — 3. Setzlinge von kleinerem Gewicht verbrauchen weniger Nährstoffe wie größere Setzlinge und wie Samenmutterrüben; auch somit kleine *Rüben* ökonomischer als große. — 4. In einer Ernte von

Samen pro 1 ha werden dem Boden entzogen: bei Setzlingen von 1
lichen Gewichts 79,2 kg K_2O, 24,6 kg P_2O_5, 89,6 kg N, bei Setzlin
92,8 kg K_2O, 42,3 kg P_2O_5, 79,8 kg N, bei Setzlingen von 150—2
49,4 kg P_2O_5, 94 kg N, u. bei Mutterrüben von 358 g 126,9 kg K
107,3 kg N. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhmen **30**. 165—73. Januar.
f. Zuck.-Ind.)

Richard Krzymowski, *Rauhschaligkeit und Stärkegehalt der* 15 Kartoffelsorten zeigten 14 in ihren rauhschaligen Knollen ein einen hieraus berechneten gröfseren Stärkegehalt als die glattsc Sorte; im Mittel wurde bei den rauhschaligen 2,24% Stärke mehr Beobachtung bestätigt somit die Befunde von WOLLNY, von SOR. SORAUER erklärt sich der Zusammenhang zwischen Rauhschaligk halt so, dafs die Rauhschaligkeit als ein Zeichen für die Reife, fortgeschrittenen Stärkeeinwanderung aufzufassen ist. (J. f. Lan 16/2. Göttingen. Landw. Versuchsfeld d. Univ.)

Franz Tangl u. **Stephan Weiser**, *Zur Kenntnis des Nährw arten.* Die mit 21 verschiedenen Heusorten (gewöhnliches Wiese Luzerne-, Moorwiesen-, Alpenheu und Heu von sauren Wiesen) Ausnützungs- u. Stoffwechselverss. an Pferden, Ochsen und Schafe dafs der Nährwert des Heues nicht allein aus dem Gehalt an E erkennen ist. Andererseits stimmte die Bewertung des Heues nach Analyse gut mit den Werten für den physiologischen Nutzeffek Pferd nutzte das Heu schlechter aus wie der Wiederkäuer. Der Nährwert des guten und schlechten Heues wird nicht durch de Nutzeffekt der im Verdauungstrakte dem Heu entnommenen resorbie Substanz bedingt, sondern dadurch, dafs beim schlechten Heu ei der in der ursprünglichen Substanz des Heues enthaltenen chemisc dem Kote verloren geht. Auch der geringere Nutzeffekt der orgar beim Pferde ist nur durch den gröfseren Verlust mit dem Kote von sauren Wiesen stammende, aus Seggen- und Schachtelhalmen besitzt eingesäuert eine geringere Verdaulichkeit wie als Dürrh Bei Wiederkäuern, welche das Dürrheu nicht aufnehmen, kann wenigstens als Beifutter vorteilhaft verwendet werden. (Landw. bis 223. 13/2. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.)

Stephan Weiser, *Über den Nährwert getrockneter Weintrester* verss. an Pferden und Ochsen haben gezeigt, dafs die getrocknet die nach Verarbeitung auf A. und Weinstein ausgepreßt und bei worden waren, und die, da nicht direkt verfütterbar, mit Melasse g mufsten, nur einen sehr geringen Nährwert besitzen, der viel geri eines mittelguten Wiesenheues. Wahrscheinlich ist dies durch di weise, durch das Trocknen u. endlich auch durch den ansehnlichen an Rohnährstoffen äufserst armen Stengeln u. Kämmen bedingt wo Jahrbb. **35**. 224—38. 13/2. Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.)

A. Zaitschek, *Über den Nährwert des Buchenrindenmehles.* liegenden, an Schweinen und Schafen angestellten Ausnützungsver Buchenrindenmehl, dessen Zus. vom Vf. ausführlich dargelegt wird, lichen Nährstoffe, so dafs ihm wie dem Torfe jede Bedeutung für

absusprechen ist. (Landw. Jahrbb. 35. 239—44. 13/2. Budapest. Tierphys. Stat.)

Arthur Zaitschek, *Über die Zusammensetzung und den Nährwert* [illegible] Der zunehmende Anbau des Kürbis veranlafste Fütterungsvers. an Ochsen, Schweinen. Der verwendete Riesenkürbis (Fruchtfleisch und Samen wurden getrennt analysiert) enthielt in der 6,11% betragenden Trockensubstanz: 9,33% 18,49% Rohprotein, 14,24% Reinprotein, 10,80% Rohfett, 13,75% Rohfaser, N-freie Extraktstoffe, 5,24% Pentosane und an Energie in 100 g Trockensubstanz 455,6 g Kal. An resorbierbaren Nährstoffen waren in 100 g frischen Kürbis enthalten für den Ochsen, bezw. für das Schwein 4,97, bezw. 4,82 g Trockensubstanz, 4,56, bezw. 4,47 g organ. Substanz, 0,79, bezw. 0,82 g Rohprotein, 0,55, bezw. Reinprotein, 0,59, bezw. 0,38 g Rohfett, 0,57, bezw. 0,57 g Rohfaser, 2,70 g N-freie Extraktstoffe, 0,22, bezw. 0,22 g Pentosane und an Energie bezw. 20,71 Kal. Der physiologische Nutzeffekt betrug 70,2, bezw. 69,8 sprechend 19,54, bezw. 19,21 Kal. Der Kürbis verdient wegen seiner [illegible] neten Verdaulichkeit und der sehr guten Verwertung seiner chemischen Ener Futterpflanze eingehende Berücksichtigung. (Landw. Jahrbb. 35. 245–5 Budapest. Tierphysiol. Vers.-Stat.)

Analytische Chemie.

W. Vaubel u. O. Scheuer, *Eine neue Methode zur quantitativen Best der Halogene in organischen Verbindungen.* Bei der N-Best. einer halogenhaltigen Substanz entwich das Halogen in Form der Halogenwasserstoffsäure, als man die Substanz in konz. H_2SO_4 lösten und schwach erwärmten. Viele unserer Körper lieferten so HCl, HBr oder J (aus HJ + H_2SO_4; vgl. J-Best. in J-haltigen Farbstoffen). Leitet man das Übergehende in $AgNO_3$, so läfst sich dann *Best. von Chlor, Brom und Jod* [illegible] — Zur Ausführung der Best. wägt man 0,2—0,5 g Substanz im trockenen Kölbchen (Inhalt 150—200 ccm; vgl. Fig. 30) vermeidet dabei das Zerstäuben der Substanz im Halse des Fraktionskolbens, [illegible] den Scheidetrichter ein, verbindet das seitliche Ansatzrohr des Kolbens mit einer VOLHARDschen Flasche derart, daß das Rohr nicht in die $AgNO_3$-Lsg. taucht, [illegible] 30—50 ccm konz. H_2SO_4 zu, schliefst den Hahn des Scheidetrichters, erwärmt allmählich u. leitet, je nach Schwer- oder Leichtflüchtigkeit oder Zersetzlichkeit der Substanz, schon von Anfang an oder erst am Schlufs, einen schwachen Luftstrom durch den App. Bei J-haltigen Substanzen führt man das im seitlichen Ansatzrohr sich festsetzende J durch schwaches Erwärmen weiter. — Damit nur Silberjodid etc., nicht -jodat erhalten wird, vergröfsert man die Menge der gebildeten schwefligen S., indem man nach der Substanz sofort halogenfreies Filtrierpapier oder metallisches Cu in den Kolben bringt. So entsteht in der VOLHARDschen Flasche ein Gemisch von Halogensilber und schwefligsaurem Silber; man saugt

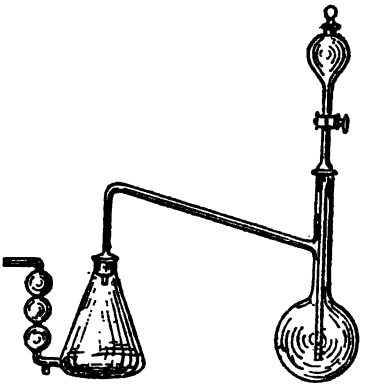


Fig. 30.

alles in einem Becherglas, versetzt mit W. und etwa 50 ccm k
so lange, bis alles SO_2 ausgetrieben, oder alles Sulfit zu Silbers
verdünnt bis zur Lsg. des Sulfats und bestimmt das Halogensilb
(oder das unverbrauchte Ag durch Titration).

Diese einfache und rasche, besonders bei öfter wiederkehre
kommene Methode, die möglicherweise mit der N-Best. in einer
geführt werden kann, hat bis jetzt befriedigt bei Tribromresorci
anilin, Bromphenacetin, Tribromazoxyanilin, Dibromtolidinimid,
methyläther, Jodoform und Jodol. Sind die Körper jedoch zu f
wenig angreifbar u. ist die H_2SO_4 nicht im Stande, das Haloge
quantitativ auszutreiben (Chlf., CCl_4, Chloral, Mono- und Trichlor
chlorphtalsäure), so kann man sich durch Anwendung eines K
zweiten, mit H_2SO_4 beschickten Zersetzungskolbens helfen. — I
von EHRHARDT & METZGER Nachf. in Darmstadt zu beziehen.
167—68. 24/2. Darmstadt. Chem. Lab. v. W. VAUBEL.)

M. Dennstedt, *Vermeintliche Fehlerquellen bei der vereinfa
analyse.* Die von HERMANN (Z. f. anal. Ch. **44**. 686; C. **1905**. II. 1
Fehlerquellen sind bei der vereinfachten Elementaranalyse schon
sichtigt, seine Schlufsfolgerungen unberechtigt. Durch Oberfläche
zwar eine Spur freie H_2SO_4 an den inneren Glaswänden, namentl
Poren des Platinquarzes zurückgehalten werden, aber die Menge is
sie das Analysenresultat nicht beeinträchtigt, vorausgesetzt, dafs
stanz wirklich rotglühend ist. Dazu mufs das Rohr dort, wo die
sich befindet, an der Eisenschiene anliegen. An Stelle des Platin
Vf. schon früher ein einfaches Stück Platinblech (in Form einer Lo
Ztg. **28**. 36; C. **1904**. I. 690). — Cl u. Br in organischen Verbb. l
Verbrennen im O-Strom über Pt mit absoluter Genauigkeit bestimm
Ch. **45**. 26—31.)

Adolf Mayer, *Ein Beispiel davon, wie Bodenanalysen nützl*
Ein Tabakboden aus Deli (Sumatra), der keine befriedigenden Ern
hielt nur 0,05% K_2O, in verd. HCl l., während drei andere, gute E
Böden 0,14—0,16% K_2O enthielten. Im Verein mit den Erfahrur
die Unters. des Vfs. und von v. BYLERT über die Tabakböden a
liegen, war es hier möglich, mit Sicherheit auf einen K_2O-Mang
Vf. weist ferner darauf hin, dafs die Best. des *Glühverlustes* im *Bod*
schlufs auf den Gehalt an *Humus* gestattet, auch wenn kein $CaCO_3$
Nur bei Sand- und sandigen Moorböden kann die Glühverlustbes
roher, aber sehr expeditiver Humusbest. gelten. Sie läfst jedoch
und sogar schon bei ziemlich tonarmen Verwitterungsböden ganz in
Landw. **54**. 47—50. 16/2. Wageningen. Vers.-Stat.)

E. Hintz u. H. Weber, *Über die Bestimmung des Schwefels in*
LUNGE, Z. f. angew. Ch. **18**. 453; C. **1905**. I. 1433; PATTINSON,
Ind. **24**. 7; C. **1905**. I. 691 und LUNGE und STIERLIN, S. 594.) E
Schwefelbestst. im Pyrit nach der Schmelzmethode traten subjektive
Erscheinung, zu deren Aufklärung die Fällungsbedingungen vor
Mengenverhältnissen studiert wurden, wie sie für NaCl (oder NH_4
bei der Schmelzmethode, und wie sie bei der LUNGEschen Metho
kommen. Dabei zeigte sich — Ausweise siehe Original —, dafs ein
verd. $BaCl_2$-Lsg. nicht von grofsem Einflufs ist, dafs bei der Rein

glühten $BaSO_4$ mit HCl okkludiertes $BaCl_2$ nicht vollständig entfernt wird, zerrissenes Na_2SO_4 wohl nicht vollständig in $BaSO_4$ übergeführt wird, [illegible] aber, daſs bei tropfenweisem Zusatz der Bariumchloridlsg. [illegible] zu niedere Resultate erzielt werden u. daſs bei $(NH_4)_2SO_4$-haltiger Lsg. $BaSO_4$ bei langsamer Fällung etwas $(NH_4)_2SO_4$ mit niederreiſst, dessen [illegible] Glühen entweicht und sich der Best. entzieht. Die auf Grund dieser Erfahrungen angenommene Arbeitsweise (s. unten) stimmt nicht mit LUNGES Angaben (Taschenbuch für die Sodafabrikation und mit TREADWELLS Angaben (Quantitative Analyse, 3. Aufl., 2. 258) überein, dürfte aber wohl infolge Kompensation von Fehlern richtige, der Wahrheit nahekommende Resultate liefern (vgl. LUNGE, STIERLIN, S. 594). — Sie ist für den praktischen Gebrauch die beste.

Man übergieſst 0,5 g Schwefelkies mit 10 ccm einer Mischung von 5 Tln. HNO₃ (D. 1,42) und 1 Tl. HCl (D. 1,17), läſst die Einw. anfangs in der Kälte vor sich gehen u. den Aufschluſs zuletzt auf kochendem Wasserbade sich vollenden. Hierauf spült man die Lsg. in eine Porzellanschale, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene, befeuchtet mit 5 ccm konz. HCl und dampft nochmals ein. Den Eindampfungsrückstand nimmt man mit 1 ccm HCl (D. 1,17) u. etwa 100 ccm W. auf, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht den ungel. bleibenden Rückstand anfangs mit k., zuletzt mit h. W. aus. Man versetzt das Filtrat, das etwa 150 ccm beträgt, in der Wärme mit 20 ccm 10%ig. NH_3 und erhitzt etwa 1/2 Std. auf ungefähr 70°. Der Eisenhydroxydnd. wird abfiltriert und mit h. W. gut auswaschen, bis ein Volumen von etwa 450 ccm erreicht ist. Filtrat u. Waschwasser werden nach Zusatz von etwas Methylorange mit HCl neutralisiert, mit 1 ccm HCl (D. 1,17) im Überschuſs versetzt u. bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Hat man nun die Lsg. mit 24 ccm einer 10%ig. Chlorbariumlsg., die man auf 100 ccm verdünnt u. gleichfalls zum Sieden erhitzt hat, indem man hierbei die Chlorbariumlsg. unter lebhaftem Umrühren möglichst rasch in einem Akt zugibt. — Der gut ausgewaschene Eisennd. wird vom Filter gespritzt, in möglichst wenig HCl gel., die Lsg. in der Wärme mit NH_3 gefällt, der Nd. abfiltriert u. ausgewaschen. Filtrat u. Waschwasser werden erhitzt, bis der gröſste Teil des freien NH_3 verjagt ist, dann schwach angesäuert und mit etwas Chlorbariumlsg. versetzt. Ergibt sich hierbei noch eine geringe Abscheidung von $BaSO_4$, so wird dieselbe mit der Hauptmenge des Nd. vereinigt. — Der Bariumsulfatnd. wird abfiltriert, zuerst durch mehrfache Dekantation mit sd. W., dann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Cl-reaktion ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. — Man erhält so für das internationale Pyritmuster 48,79% S, für zwei andere Pyritproben eines Vff. 48,15—48,32 u. 48,41—48,62%. (Z. f. anal. Ch. 45. 31—44. Wiesbaden. Lab. FRESENIUS.) B.

F. Raschig, *Schwefelbestimmung im Pyrit.* Entgegen LUNGE und SIERLIN (S. 594) ist die *Benzidinmethode zur Bestimmung der Schwefelsäure* (RASCHIG, angew. Ch. 16. 677. 818; C. 1903. II. 462. 771) besser und genauer als die Bariummethode, selbst nach Befolgung der Vorschriften von HINTZ u. WEBER (s. d. Ref.) für letztere, denn die sich kompensierenden Fehler sind bei ihr kleiner. Jedenfalls für die Schwefelbest. im Pyrit aber übertrifft die Benzidinmethode jede andere an Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit, man muſs sich nur der Löslichkeit des Benzidinsulfats in reinem W. und der Neigung zum Zusammenballen stets bewuſst sein und den Schaden, den Ferrisalze bei der Fällung stiften, durch Zusatz (Die Chem. Ind. 28. 2; C. 1905. I. 628) durch Zusatz von wenig Hydroxylhydrochlorid hintanhalten. Man verfährt also in folgender Weise:

Man wägt genau 0,8 g des fein gepulverten Kieses ab, bringt sie in einen trockenen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt, fügt 5 ccm rauchende

zu und erhitzt auf dem Wasserbad. Zum Auffangen von Spritzern hängt man einen kleinen Trichter in die Mündung. Ich ziehe diese konz. Salpetersäure dem sonst empfohlenen Salpetersalzsäuregemisch vor, einmal, um kein Eisenchlorid in die Lsg. zu bekommen, welches bei der Benzidinfällung in noch höherem Maße stört als das Eisenoxydnitrat, dann aber auch, weil man hier direkt auf 100° erhitzen kann, ohne befürchten zu müssen, daß sich freier Schwefel abscheidet und zu schwer angreifbaren Kugeln zusammenballt. In $^1/_2$ Stunde ist die Lsg. vollendet; man fügt etwa 30 ccm W. hinzu, erwärmt noch kurze Zeit, um abgeschiedenes Eisensalz aufzulösen, und bringt das Ganze, mit oder ohne Gangart, die man vollkommen vernachlässigen kann, in einen 100 ccm-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt. Nach gehörigem Umschütteln werden 20 ccm in ein Becherglas von etwa 600 ccm Inhalt pipettiert, etwa 10 ccm einer 1%ig. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin zugefügt und nun 500 ccm Benzidinlsg. Man rührt mit einem Glasstab um und läßt 15 Minuten stehen.

Inzwischen bereitet man das Filter vor, indem man in eine recht standfähige Saugflasche von etwa $^3/_4$ l Inhalt einen Gummistopfen nebst Trichter von ungefähr 200 ccm Fassungsvermögen einsetzt. In den Trichter bringt man eine Wittsche Porzellanfilterplatte von unten 35, oben 40 mm Durchmesser, die sich der Trichterwand gut anschmiegen soll, legt darauf zwei angefeuchtete Papierfilter von 46 mm Durchmesser; und während man sich das Papier mit Hilfe der Wasserstrahlluftpumpe glatt ansaugen läßt, drückt man rings herum den vorstehenden Rand von 3 mm Breite mittels eines dicken scharfkantigen Glasstabes zu einem Wulst zusammen. Diese Vorbereitung, von welcher das Gelingen der nachfolgenden Filtration abhängt, muß sorgfältig sein, damit der Papierwulst die Fuge zwischen Trichterwand und Porzellanplatte rings herum gut abdichtet.

In der Regel kann man Benzidinndd. schon 5 Minuten nach Fällung auf das Filter bringen; bei den Schwefelbestst. im Pyrit hat sich jedoch gezeigt, daß der Eisengehalt der Lsg. ein wenig verzögernd wirkt, und daß man mit Sicherheit eine vollständige Ausfällung der H_2SO_4 erst annehmen kann, wenn der Nd. sich zu Boden gesetzt hat, was etwa 15 Minuten erfordert. Man bringt nach Ablauf dieser Zeit zunächst die klare, über dem Nd. stehende Fl. auf das Filter und den Nd. selbst erst etwa mit dem letzten Fünftel des Gesamtvolumens. Wenn man dieses Fünftel kurz vor dem Ausgießen gehörig umschwenkt, kann man erreichen, daß so gut wie nichts von dem Benzidinsulfat im Glase bleibt. Um die geringen Mengen, welche an den Gefäßwandungen haften, auf den Trichter zu bringen, ohne Verluste durch die Löslichkeit des Benzidinsulfats in W. befürchten zu müssen, unterbricht man entweder die Filtration in diesem Stadium, entnimmt einen Teil des klaren Filtrats der Saugflasche und spült damit diese Reste aus dem Fällungsgefäß. Oder man hält sich eine besondere Spritzflasche mit Benzidinlsg. für diese Zwecke.

Nach 1—2 Minuten ist fast alle Lauge durch das Filter gesogen, und man muß nun dafür sorgen, daß der Nd. keine Risse bekommt. Daher benetzt man in dem Augenblick, wo der letzte Flüssigkeitstropfen in ihn verschwindet, die Trichterwandungen aus der Spritzflasche mit 5—10 ccm W., womit auch alles Sulfat heruntergespült wird, das etwa oben haften geblieben ist. Ist auch dieses Waschwasser im Nd. verschwunden, so gibt man erneut 5—10 ccm W. dazu. Sind auch diese abgesogen, so entferne man sofort den Vakuumschlauch von der Saugflasche und lasse den Nd. so feucht wie nur möglich. Alsdann hebt man den Trichter heraus, hält ihn unter etwa 45° geneigt, fährt von unten mit einem Glasstab in den Hals und stößt auf die Porzellanplatte, bis sie nebst Nd. und Filter umfällt, und das Ganze sich auf die Trichterwandung legt. Zu oberst liegt die Porzellanplatte; man nimmt sie vorsichtig fort; dann kommt das Filter; man packt es mit

zwei Fingern an seiner oberen, niederschlagfreien Fläche, knickt es [illegible] Fingern zusammen und wirft es in einen Erlenmeyerkolben von [illegible] Inhalt mit 30 mm weiter Mündung. In diese Mündung setzt man dann [illegible] hals und spült, was noch von Benzidinsulfat am Trichter haftet, [illegible] Wasserstrahl hinab. Dabei sorgt man aber doch, daſs nicht mehr als [illegible] W. in den Kolben gelangen; geringe Niederschlagsreste, die [illegible] schwimmen wollen, wischt man besser mit kleinen Filtrierpapierfetzen [illegible]

Jetzt befindet sich alles Benzidinsulfat im Kolben; man setzt einen [illegible] stopfen auf und schüttelt eine halbe Minute lang kräftig um. Dabei [illegible] Filter in seine Fasern auf, und diese zerreiſsen wiederum die Niederschlag[illegible] so vollständig, daſs zum Schluſs ein gleichmäſsiger Brei vorliegt. [illegible] den Nd. hat zu trocken werden lassen, findet man in diesem Brei [illegible] Flitter davon, die erst durch länger dauerndes Schütteln zergehen. [illegible] nun den Stopfen ab, spült, was an ihm haftet, mit wenigen Tropfen W. [illegible] und fügt annähernd die Menge $^1/_{10}$-n. Natronlauge hinzu, welche erfor[illegible] wird, um alle Schwefelsäure abzusättigen; bei Pyrit, dessen Schwefelgeh[illegible] Regel zwischen 40 und 50% liegen wird, also 40 ccm. Darauf gibt [illegible] phtaleïn hinein, und zwar eine ziemlich groſse Menge, weil sehr [illegible] Papierfasern absorbiert wird und sich damit der Wrkg. als Indikator [illegible] kann also ruhig 2 ccm der üblichen alkoh. Lsg. nehmen. Die Fl. färbt [illegible] rot; man erhitzt sie jetzt über der Flamme, bis die Färbung verschw[illegible] setzt tropfenweise weiter Natronlauge zu, bis wieder schwache Rotfärbung [illegible] erhitzt erneut, schlieſslich bis zum Sieden, und nimmt zum Schluſs die [illegible] durch 1 oder 2 Tropfen $^1/_{10}$-n. Salzsäure wieder fort. Sie darf dann nach [illegible] langem Kochen nicht wieder erscheinen. — Als Endrk. nimmt man [illegible] Färbung der Fl.; sehr deutlich ist sie erkennbar, wenn man sich die [illegible] Boden setzen läſst. Starke Rotfärbung ist nur durch ziemlich kräftige[illegible] überschuſs zu erzielen, zeitigt also zu hohe Resultate.

Zu Kontrollbestst. kann ein Teil der restierenden $^4/_5$ der Substanz [illegible] Best. ist in $1^1/_2$ Stunde zu Ende, die Anzahl der verbrauchten ccm [illegible] gibt gerade den S-Gehalt des Pyrits. Um zu prüfen, ob nicht H_2S[illegible] zu verd. Benzidinlsg. ungefällt geblieben ist, gibt man zum Filtrat $BaCl_2$ [illegible] sich so der Fällung entziehenden Mengen betragen etwa 0,2% des S-Geh[illegible] Kompensation durch überschüssige $^1/_{10}$-n. NaOH (bis zur Rotfärbung [illegible] phtaleïn) beträgt 0,12—0,2% des S; um so viel ist man also geneigt, den [illegible] zu hoch zu finden. — Die Analyse eines Pyritmusters ergab den [illegible] S-Gehalt. (Z. f. angew. Ch. 19. 331—34. 23/2. [15/1.] Ludwigshafen.) [illegible]

F. Raschig, *Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser.* (Vgl. [illegible] Die Schwerlöslichkeit des Benzidinsulfats in Benzidinlsgg. ist so groſs, [illegible] in Trinkwässern, die uneingedampft mit $BaCl_2$ keinen Nd. mehr gaben, [illegible] Augenblicken eine erhebliche Fällung von Benzidinsulfat aufgetreten [illegible] Bestst. an einer dem Ludwigshafener Leitungswasser ähnlich zusammen[illegible] künstlich bereiteten Fl. ergab sich, daſs von 40 mg zugesetztem SO_3 (in [illegible] nachgewiesen waren, daſs also pro l 1,5 mg SO_3 sich der Best. entzie[illegible] Ludwigshafener Leitungswasser enthält 22,3 mg SO_3 im l. — Zur schnell[illegible] baren Best. fügt man zu 5—$^1/_2$ l des W. (je nach dem H_2SO_4-Gehalt) den [illegible] des Volumens von konz. Benzidinlsg., rührt um und läſst 15 Min. stehen [illegible] sich kein Nd., so hat das W. im l 1,5 mg SO_3 oder weniger. Bildet sich [illegible] so saugt man ihn ab, wäscht mit sehr wenig W. nach und titriert ihn [illegible] NaOH. Das Ergebnis rechnet man in mg SO_3 pro l W. um — 1 ccm [illegible] entspricht 4 mg SO_3 — u. fügt für den Benzidinverlust 1,5 mg hinzu. Ein [illegible]

Fe-Gehalt des W. wird durch Zugabe von 1—2 ccm einer 1%ig. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin vor der Benzidinfällung unschädlich gemacht. — Die klaren Filtrate können zur Benzidinlsg. für die S-Best. im Pyrit Anwendung finden. (Z. f. angew. Ch. **19**. 334. 23/2. [27/1.] Ludwigshafen.) BLOCH.

Franz Neumann, *Beitrag zur Schwefelbestimmung in Kohlen.* Die Prüfung verschiedener, besonders neuerer Methoden ergab, daſs für die Best. des Gesamtschwefels die Methode von BRUNCK (Verbrennung mit Kobaltoxyd, dem etwas Na_2CO_3 zugesetzt ist, im O-Strom; vergl. Z. f. angew. Ch. **18**. 1560; C. **1905**. II. 1382) allen anderen Bestimmungsarten überlegen ist. In einer Tabelle sind S-Bestst. nach ESCHKA, nach der Natriumsuperoxyd- und Kobaltoxydmethode verschiedener Kohlen zusammengestellt. Die Natriumsuperoxydmethode liefert fast durchweg niederere Resultate als die von ESCHKA. — Für die auch praktisch wichtige Best. des verbrennbaren S ist die Methode von LANGBEIN (Z. f. angew. Ch. **13**. 1227. 1259; C. **1901**. I. 144) oder die von GRAEFE (Z. f. angew. **17**. 616; C. **1904**. I. 1675) erweiterte Methode von HEMPEL (Z. f. angew. Ch. **1892**. 393; C. **92**. II. 543) zu empfehlen. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 85—87. 24/2. Feuerungstechn. Abt. des Inst. f. Gärungsgew.) BLOCH.

Georg Berju, *Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln als Phosphormolybdänsäureanhydrid.* Vergleichende Unterss. über die Best. der P_2O_5 nach dem von P. NEUMANN (Z. f. anal. Ch. **37**. 303; C. **98**. II. 379) vorgeschlagenen Verf. der Wägung des durch Glühen des gelben Molybdän-Nd. erhaltenen schwarzen Anhydrids und nach einigen anderen Verff. haben ergeben: 1. Die hier geprüften Methoden, welche eine Vereinfachung der Unters. durch direkte Fällung der P_2O_5 als $MgNH_4PO_4$ bezwecken, haben fast durchgängig zu hohe Resultate ergeben. — 2. Die Best. als $24MoO_3 \cdot P_2O_5$ nach P. NEUMANN ergab ohne Ausnahme sehr genaue Resultate, auch war die Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel zur Lsg. der P_2O_5 aus den betreffenden Düngemitteln, sowie die Ggw. gel. SiO_2 in salzsaurer oder citronensaurer Lsg. ohne Einfluſs auf die Genauigkeit. — 3. Die NEUMANNsche Methode ist mindestens so einfach und in gleich kurzer Zeit ausführbar, wie die direkten Bestimmungsverff. der P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$. — 4. Bei hochprozentigen Phosphaten ist zu empfehlen, die Fällung mit etwa 100 ccm der Molybdänlsg. (NH_4NO_3 enthaltende Lsg. nach WAGNER-STUTZER) zu bewirken, oder zur Best. nur 0,25 g Substanz zu verwenden. (J. f. Landw. **54**. 31—46. 16/2. Berlin. Agron.-pedol. Inst. d. landw. Hochschule.) MACH.

Hans Reckleben und **Georg Lockemann**, *Über Reaktionen und Bestimmungsmethoden von Arsenwasserstoff.* (Vgl. LOCKEMANN, Z. f. angew. Ch. **18**. 491; C. **1905**. I. 1301.) Bei genauerem Studium hat sich gezeigt, daſs die Rk. zwischen AsH_3 und Silbernitratlsg. durchaus nicht immer nach der von LASSAIGNE aufgestellten und allgemein gebräuchlichen Formel:

$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12Ag + 12HNO_3$$

verläuft, daſs sich vielmehr nebenbei noch andere Vorgänge abspielen, welche das Endergebnis mehr oder minder stark beeinflussen. In saurer Lsg. findet man stets zu wenig Silber. In ammoniakal. Lsg. finden sich neben gut stimmenden Ergebnissen oft sehr starke Abweichungen. Brauchbare Resultate in bedeutend kürzerer Zeit erhält man durch Messen der Volumenabnahme beim Schütteln mit den Lsgg. von Silbernitrat, Jod-Jodkalium, Jodsäure und Hypochlorit. Besonders das letztere, und zwar in der Form, wie es unter dem Namen „Eau de Javelle“ im Handel zu haben ist, dürfte sich seiner Billigkeit halber und wegen der äuſserst schnellen

Einw. in erster Linie als Absorptionsmittel empfehlen. Chlorwasser [illegible] wasser wirken unter B. von As_2O_5 zu langsam ein. Mit Jod verläuft die [illegible] der Gleichung: $AsH_3 + 8J + 4H_2O = H_3AsO_4 + 8HJ$, mit Jodsäure [illegible] Gleichung: $5AsH_3 + 8HJO_3 = 5H_3AsO_4 + 8J + 4H_2O$, während PARSONS [illegible] News **35**. 235) bei der Einw. von AsH_3 auf Jodsäure die B. von As_2O_5 [illegible] hat. Neutrale $KClO_3$-Lsg. wirkt nur sehr langsam ein, nach dem [illegible] Zusatz eines Tropfens verd. $AgNO_3$-Lsg. als Katalysator ist die Zers. [illegible] Stunden vollständig nach der Gleichung: $AsH_3 + HClO_3 = As(OH)_3 + [illegible]$ bestätigte sich die Ansicht von GOOCH und BLAKE (Am. J. Science, [illegible] **14**. 295; C. **1902**. II. 1273), daſs $HClO_3$ durch As_2O_3 kaum reduziert [illegible] trales $KBrO_3$ zeigte sich anfangs gegen AsH_3 indifferent, doch lieſs sich [illegible] Spur Silbernitrat die Rk. einleiten, so daſs sie nach mehrstündigem [illegible] endet war: $3AsH_3 + 4HBrO_3 = 3H_3AsO_4 + 4HBr$. Eine angesäuerte [illegible] reagierte schneller u. [illegible] lysator. Nach PARSONS [illegible] säure wederin neutraler [illegible] saurer Lsg. einwirken, [illegible] säuerte Permanganatlsg. [illegible] seniger S., neutrales [illegible] manganat dagegen zu [illegible] oxydieren. Nach den [illegible] tungen der Vff. wirken [illegible] und Übermangansäure [illegible] wie in saurer Lsg. auf [illegible] aber nur langsam u. [illegible]

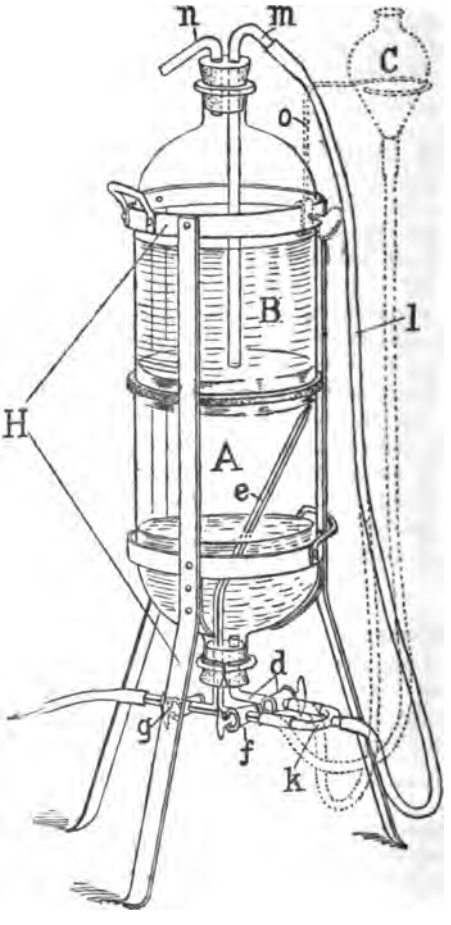


Fig. 31.

Zur qualitativen Prüf[illegible] Gases auf AsH_3 ist eine [illegible] konz. ammoniakal. Silber[illegible] geeignetsten, sie wird be[illegible] ringsten Spuren AsH_3 [illegible] kel gefällt. Ein Gas [illegible] AsH_3 zeigte in weniger [illegible] noch deutliche Trübung [illegible] genses. Dabei ist [illegible] berücksichtigen, daſs [illegible] mon, Schwefel-, Phosph[illegible] stoff ebenfalls Schwärzung [illegible] ziehungsweise dunkle Fäl[illegible] vorrufen. Tritt aber diese [illegible] ein, so ist auch sicher kein [illegible] gegen. (Z. f. angew. Ch. [illegible] 283. 16/2. [12/1.] Leipzig [illegible] angew. Chemie d. Univ.)

Hans Recklebes [illegible] **Lockemann**, *Ein Fl[illegible] meter mit absolut dichtem [illegible] schluſs.* Bei ihren Unter[illegible] Verhaltens von AsH_3 arbeit[illegible] (s. vorst. Ref.) mit einem Gemisch von H und AsH_3, das sich bei Gg[illegible] verhältnismäſsig rasch zersetzte, so daſs völliger Luftabschluſs nötig war

diente der App. Fig. 31. Eine etwa 5 l fassende Flasche *A* ist nach unten, in ein passend geformtes eisernes Gestell *H* gesetzt. der Sperrfl. dient eine etwa gleich grofse Flasche *B*; zwischen l Filzplatte. Der mit Draht befestigte Stopfen der unteren Flasche bis an die höchste Stelle des Flascheninneren reichendes T-Rohr Schenkel mit Kapillarhähnen *f* und *g* versehen sind, ein weiter einem Hahne *d*, dessen oberes Ende mit dem Stopfen abschneid Ende dieses Rohres und das Rohr *f* wird durch das Gabelstück *k* u schlauch *l* mit dem Heberrohr *m* der Flasche *B* verbunden. Der trägt aufserdem das kurze Knierohr *n*, das zum Einfüllen des Sp und für gewöhnlich den Zutritt der Luft gestattet, gleichzeitig a unreinigungen schützt. Zum Füllen des Gasometers wird bei geschl und geöffneten Hähnen *g* und *d* das kurze Rohr *n* mit der Wa bunden, das einströmende W. gelangt bei fest schliefsendem oberen das Heberrohr *m* in die Flasche *A*, während die Luft durch *g* en mit W. gefüllt, so löst man die Verb. mit der Wasserleitung Schliefsen von *d* und Öffnen so viel W. ablaufen, dafs das Rohr *m* taucht. Dann werden *f* und *g* geschlossen, und der App. ist gebrauc Einleiten des Gases durch *g* (*f* bleibt geschlossen) wird *B* abgeno den Tisch gestellt, damit die Sperrfl. ablaufen kann. Die saugende kann durch den Hahn *d* reguliert werden. Zum Schlufs wird *B* gesetzt, nach dem Schliefsen von *d* durch kurzes Öffnen von *f* da unteren Teile der Kapillare und aus dem Verbindungsschlauche ver dann *f* geschlossen und die Verb. mit dem Gasentwickler gel. Zur Gas öffnet man *d* und *g*, während *f* zunächst geschlossen bleibt; infol druckes strömt das Gas durch die Kapillare und den Hahn *g* aus. entnommen, so wird *d* geschlossen und *f* geöffnet und somit du strömende W. der letzte Rest des Gases aus der Kapillare und der bis zum Hahn des Mefsgefäfses, bezw. bis zur Marke verdrängt. Nu zunächst *g*, dann *f*, und das Gas ist wieder aufser jeglicher B Schläuchen, Hähnen oder Schliffen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkun 1/2. Leipzig. Lab. für angew. Chemie der Univ.)

G. Fendler, *Beiträge zum Borsäurenachweis.* Der in der amtlich zum Borsäurenachweis gegebenen Vorschrift haften als Mängel an, d keit, gröfsere Fleisch- oder Fettmengen zu veraschen, die Unmöglichke Lösens dieser Asche in wenig HCl, das Fehlen einer Angabe über di Stärke der zum Auflösen der Asche zu verwendenden HCl und einer die Herst. des zu verwendenden Curcumapapieres. Über Herst. ein Curcumapapieres u. dessen Empfindlichkeit hat Vf. (Apoth.-Ztg. **20**. 7 II. 1236) berichtet. Er hält es für wünschenswert, die qualitative Pr gestalten, dafs sich schon aus ihr entnehmen läfst, ob mehr als 0,01 nur 0,005 % Borsäure vorhanden ist.

Zur Isolierung der Borsäure verreibt Vf. 5 g der möglichst zerklein masse, bezw. 5 g Fett in einem kleinen mit Ausguís versehenen Po mit 0,25 ccm 20 %ig. H_2SO_4, extrahiert alsdann mit 90 %ig. A. der Untersuchungsmaterial mittels des Pistills mit kleinen Mengen A. gut durchknetet wird, gieíst den A. in einen Mefscylinder ab und setzt d und Durchkneten mit kleinen Mengen A. fort, bis die Auszüge 50 c Hiervon werden 25 ccm abfiltriert, mit 0,5 ccm 15 %ig. Natronlauge al und in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wird verascht. wird nach dem Erkalten in 2,5 ccm 12,5 %ig. HCl gel. Es wurden

halten, die aufserdem je 10 ccm 20 % ig. H_2SO_4, 20 ccm 15 % Natronlauge u. 50 ccm 25 % ig. HCl in 100 ccm enthalten. Um nun den Borsäuregehalt der aus dem Untersuchungsmaterial erhaltenen salzsauren Aschenlsg. schätzungsweise zu ermitteln, taucht man möglichst schnell hintereinander je einen Streifen Curcuminpapier in je eine der verschiedenen Vergleichslgg., mit der schwächsten Lsg. anfangend, legt die Streifen, nach dem Borsäuregehalt der Vergleichslgg. geordnet, nebeneinander auf eine mit weifser Unterlage versehene Glasplatte und vergleicht die eintretenden Färbungen. Nach etwa 10 Minuten wird man entscheiden können, ob die Aschenlsg. weniger als 0,03 % Borsäure enthält. Die Notwendigkeit einer quantitativen Best. verbleibt nach Vfs. Ansicht nur für Proben, in denen der Borsäuregehalt schätzungsweise kleiner als 0,03 und gröfser als 0,005 % ist.

Das kapillaranalytische Verf. von GOSKE (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 242; C. **1905**. II. 1123) ist so empfindlich, dafs Vf. es benutzen wollte, um gewisse Nahrungsmittel auf einen natürlichen Borsäuregehalt zu prüfen. Für diesen Zweck ist die Verwendung völlig borsäurefreier Reagienzen natürlich Bedingung. Es ist aber dem Vf. bisher nicht gelungen, eine borsäurefreie Salzsäure zu erhalten, weder im Handel direkt, noch durch Dest. mit Methylalkohol, noch durch Bereitung aus Salmiak und H_2SO_4. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 137—44. 1/2. Berlin. Pharmaz. Inst. der Univ.) WOY.

L. Wolfrum und **Joh. Pinnow**, *Über die Empfindlichkeit der Borsäurereaktion mit Curcumapapier*. Die Verss. der Vff. erstrecken sich auf Empfindlichkeit der Rk., ihre Beeinflussung durch Konzentration der HCl, Digestionsdauer, Gesamtmenge der Fl., Zusatz von NaCl und Tierkohle, Art des verwendeten Curcumapapiers und auf die etwaige Erschöpfung der Lsg. Wenn auch ein HCl-Gehalt der Lsg. von 2 % im allgemeinen als genügend zu erachten ist, so dürfte man kaum in der Annahme fehlgehen, dafs auch die HCl mit Borsäure und Curcumin in eine durch W. dissociierbare Verb. eintritt, deren Dissociationsgrad sich nach dem Massenwirkungsgesetz regelt u. durch die Vermehrung der HCl vermindert wird. Es genügt eine Digestionsdauer von 1 Minute, eine bemerkenswerte Abnahme der Borsäurekonzentration, geschweige eine Erschöpfung der Lsg. wird durch die Curcuminrk. nicht erreicht, desgleichen auch keine Anhäufung der Borsäure durch noch so lange fortgesetzte Digestion. Die Grenze der Reaktionsempfindlichkeit wurde in ziemlicher Übereinstimmung mit MORSE und HORN (Amer. Chem. J. **24**. 105; C. **1900**. II. 643) bei 1 : 79000 beobachtet. Die Gesamtmenge der Fl. ist auf das Ergebnis ohne Einfluss. Die Reaktionsstärke war durch die Ggw. von NaCl nicht nennenswert herabgesetzt. Da bei der Veraschung von Fleisch u. Fetten zur Prüfung auf Borsäure das Auftreten von Kohle nie ganz vermieden werden dürfte, wurde auch der Einfluss von Tierkohle geprüft. Schon eine Digestionsdauer von 2 Minuten beseitigt die vielleicht einmal störende Wrkg. der Kohle. Zwischen den Papieren von DE HAËN und MERCK zeigte sich kein Unterschied.

Für die praktische Ausführung der Rk. dürfte es sich empfehlen, die Vorschrift der amtlichen Anweisung dahin abzuändern, dafs die Asche mit möglichst wenig W. bis zur Lsg. der Alkalichloride und -carbonate erhitzt wird, dann die Lsg. mit starker HCl der D. 1,12 oder noch besser 1,19 angesäuert und obendrein mit 1—2 ccm S. vermischt wird, und man den Streifen 1—2 Minuten auf dem Gemisch schwimmen lasse. Die Prüfung nach dem Verf. des Fleischbeschaugesetzes ermöglicht es noch, 0,001 % B_2O_3 zu erkennen. Dieser Grad von Reaktionsempfindlichkeit darf als ausreichend angesehen werden. Die GOSKEsche Probe (s. vorst. Ref.) ist überempfindlich. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 144—54. 1/2. Bremen. Chem. Staatslab.) WOY.

Gunner Jörgensen, *Über die Titration der Borsäure.* BEYTHIEN hat (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **10**. 283; C. **1905**. II. 1123) Vfs. Faktor 850 scharf kritisiert. Dieser Faktor ist aber ausschliefslich für zwischen 0,25—1 g schwankende Borsäuremengen aufgestellt, während BEYTHIEN mit geringeren Mengen arbeitet. Die Gröfse des Faktors ist aber, wie bekannt, von der Konzentration der Borsäurelsg. abhängig. Vf. hat als eine viel genauere Methode angegeben, dafs man die Lsg. unter möglichst gleichartigen Verhältnissen gleichzeitig mit einer Borsäurelsg. von bekanntem Gehalt mittels einer beliebigen Natronlauge titriert, woraus sich die Borsäuremenge berechnen läfst. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **11**. 154—55. 1/2.) WOY.

Roger Clark Wells, *Die Bestimmung opalessierender Silberchloridniederschläge.* RICHARDS u. WELLS (Amer. Chem. J. **31**. 235; C. **1904**. I. 1103) haben im Nephelometer ein Instrument zur Best. der gewöhnlich als Opaleszenzen bezeichneten fein verteilten Ndd. beschrieben. Nephelometrische Methoden sind von den genannten Autoren ausgearbeitet und besonders bei der Revision der At.-Geww. von Na und Cl (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 484; C. **1905**. II. 1486) angewendet worden. Vf. beschreibt Verss. mit Silberchloridndd., die den Zweck verfolgten, den Einfluſs verschiedener Faktoren auf den Grad der Opaleszenz zu untersuchen. Für diese Verss. und speziell für die Unters. der zeitlichen Veränderungen der Opaleszenz war es erforderlich, invariable Vergleichsobjekte zu benutzen. Vf. zeigt, dafs sich für diesen Zweck durch Schmirgel gerauhte Glasplatten verwenden lassen, deren Lichtdurchlässigkeit mit genügender Genauigkeit von Undurchsichtigkeit bis zur Transparenz variiert werden kann. Aus den Unterss. geht hervor, dafs für jede Konzentration der Opaleszenz ein geeignetes Medium u. ein bestimmter Überschufs an Fällungsmittel erforderlich sind. Elektrolyte erhöhen das Maximum der Opaleszenz u. beschleunigen die Abscheidung. — Vf. weist sodann auf die Bedeutung dieser Phänomene für die Photographie hin u. gibt die Versuchsbedingungen zur Erreichung bestimmter Opaleszenzgrade an. (Amer. Chem. J. **35**. 99—114. Febr. 1906. [1905] HARVARD Coll. and Univ. of Pennsylvania. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Henri Angenot, *Analyse eines Wolfram-Zinn-Minerals.* Vf. ändert die Methode von BORNTRÄGER zur Best. der Wolframsäure dahin ab, dafs er die Substanz $^1/_4$ Stde. mit Natriumsuperoxyd, anstatt 1 Stde. mit Na_2CO_3, im Fe-Tiegel schmilzt. In der wss. Lsg. der Schmelze bestimmt man Wo als Wolframsäure (BORNTRÄGER, Z. f. anal. Ch. **1900**. 362; C. **1900**. II. 691), das Sn durch Ausfällen des gröfsten Teiles des Wo mit Zn in stark salzsaurer Lsg. als Wolframoxyd in stark salzsaurer Lsg. u. Fällung des Sn mit H_2S. (Z. f. angew. Ch. **19**. 140—41. 26/1. 1906. [19/10. 1905.] Antwerpen.) BLOCH.

T. E. Wallis, *Die quantitative Bestimmung von Chloralhydrat* führt Vf. nach folgendem Verf. aus und wünscht dessen Aufnahme in die Pharmakopöe: Löse 1 g Chloralhydrat in 10 ccm A., gib es in eine Flasche mit 10 ccm einer volumetrischen NaOH-Lsg., verschliefse die Flasche mit einem durch eine Schnur festgehaltenen Gummistopfen und erhitze sie 3 Stunden im Wasserbad, neutralisiere die resultierende Fl. mit volumetrischer H_2SO_4-Lsg. unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator u. titriere mit volumetrischer $AgNO_3$-Lsg., von der nicht weniger als 18,1 oder mehr als 18,3 ccm zur vollständigen Fällung erforderlich sein sollen. Die Rkk. verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$CCl_3 \cdot CH(OH)_2 + 5\,NaOH = 3\,NaCl + 2\,HCOONa + 3\,H_2O,$$
$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

(Pharmaceutical Journal [4] **22**. 162—63. 17/2. [13/2.*] Technical Inst. Tunbridge Wells.) LEIMBACH.

S. J. M. Auld, *Eine neue Methode für die quantitative Bestimmung* [illegible] beruht darauf, daſs man alles Aceton durch tropfenweisen Zusatz einer [illegible] 200 g Br und 250 g KBr in 1 l W. zu einer h., 10 %ig. KOH-Lsg. der [illegible] und zur Unters. bestimmten Fl. und durch ½stdg. Erhitzen auf 70° in [illegible] überführt und destilliert, bis kein $CHBr_3$ mehr übergeht. Das Destillat [illegible] kein Aceton oder freies Br nachzuweisen sein darf, versetzt man mit [illegible] gibt KOH bis zu 10 %ig. Lsg. zu und erhitzt es am Rückflufskühler, [illegible] ca. ¾ Stunde alles $CHBr_3$ zers. ist:

$$3CHBr_3 + 3KOH + C_2H_5OH = 3CO + C_2H_4 + 9KBr + 3H_2O$$

Dann engt man das Destillat ein, neutralisiert mit verd. HNO_3, [illegible] auf 500 ccm u. titriert mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg. 240 Teile Br entsprechen [illegible] Aceton. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 100—1. 15/2. [8/1.*] London.) [illegible]

Vladimir Staněk, *Über die quantitative Bestimmung des Cholins.* [illegible] sächlichste Inhalt dieser Abhandlung ist nach Ztschr. f. physiol. Ch. [illegible] C. **1905**. II. 1667 referiert worden. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. [illegible] Dez. 1905.)

B. Glassmann, *Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs.* Der [illegible] Liebig-Pflügersche Bestimmungsmethode des Harnstoffs (Liebigs Ann. [illegible] welche nur für 2 %ig. Harnstofflsgg. genaue Resultate gibt, dahin modifiziert, der Harnstoff mit einer gemessenen Menge überschüssiger titrierter Hg-[illegible] unter Neutralisation mit Na_2CO_3 ausgefällt und in dem mit HNO_3 angesäuerten Filtrate nach Rupp und Krauss (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2015; C. [illegible] 156) das überschüssige Hg mit Rhodanammonium bestimmt wird. Aus der [illegible] ergibt sich die zur Harnstofffällung nötige Hg-Menge, aus dieser wird [illegible] Harnstoff berechnet. Ebenso wie bei der Liebig-Pflügerschen Methode wird [illegible] hier nicht der Harnstoff-N, sondern der Gesamt-N des Harns bestimmt. [illegible] Berechnung des Harnstoffs ist daher zu berücksichtigen, daſs nach Pflüger [illegible] seinen Mitarbeitern 13,4 % des Gesamt-N des Harns von anderen Verbb. [illegible] stoff stammen. Die Methode hat den Vorzug vor der Pflügerschen, daſs [illegible] der Konzentration der Harnstofflsg. unabhängig ist. — Die Vorbedingungen [illegible] der Beschaffenheit des Harns sind dieselben wie bei der Pflügerschen [illegible] Man versetzt zwei Volumina (ca. 50 ccm) Harn mit einem Volumen einer Ba-[illegible] [1 Tl. k. gesättigte $Ba(NO_3)_2$-Lsg. und 2 Tle. k. gesättigte $Ba(OH)_2$-Lsg.], [illegible] und prüft das Filtrat auf die Vollständigkeit der Fällung. Zu 50 bezw. [illegible] des Filtrats gibt man nach dem Neutralisieren mit HNO_3 so viel [illegible] als durch eine besondere Best. zur Ausfällung der Halogene in 15 ccm des [illegible] (= 10 ccm Harn) ermittelt worden ist. Von der durch ein trockenes Filter [illegible] Lsg. versetzt man die 15 bezw. 20 ccm Harnbarytmischung (= 10 ccm Harn) [illegible] sprechende Menge mit einem gemessenen überschüssigen Volumen titrierter [illegible] Lsg. (77,2 HgO im l) unter Neutralisation mit Na_2CO_3 (14,3 g kristallisiertes im l) bis zur eben noch wahrnehmbaren sauren Rk., filtriert, säuert das Filtrat [illegible] HNO_3 an, titriert nach Zusatz von 1—2 ccm k. gesättigter Eisenalaun-[illegible] 30 %ig. HNO_3 mit $^1/_{10}$-n. Rhodanammoniumlsg. und bestimmt hiermit [illegible] schüssige Hg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 705—10. 24/2. [13/2.] Odessa.) [illegible]

Samuel Amberg, *Ein Verfahren zur Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd in Milch. Beobachtungen über die Erhaltung von Milch durch Wasserstoffsuperoxyd.* Die von Richardson (Chem. News **67**. 250; C. **93**. II. 61) eingeführte [illegible] Titansäure auf H_2O_2 kann zu einer recht annähernden kolorimetrischen [illegible]

H_2O_2 in Milch dienen. Salicylsäure gibt zwar, wie schon Lévy (A 25. 433; C. 92. I. 735) gefunden hat, mit Titansäure die gleiche Ge läßt sich die Ggw. von Salicylsäure in Milch leicht anderweitig kocht die Milch auf, gibt zu 5 ccm Milch 5 ccm W. und 5 ccm e Lsg. von Titanhydrat in 25%ig. H_2SO_4, filtriert erst durch ein Leint durch Filterpapier, wäscht je mit verd. H_2SO_4 aus und füllt ein verd. H_2SO_4 auf 50 ccm auf. In gleicher Weise stellt man sich aus unter Verwendung titanfreier 25%ig. H_2SO_4 ein Filtrat dar. Als eine Lsg. von Titanhydrat in 25%ig. H_2SO_4, der man einen Übers zugibt und mit verd. H_2SO_4 verd. Die Stärke dieser Lsg. bestimm daß man in ein Nesslerrohr eine bekannte Menge H_2O_2 gibt, ei Titansäure zugibt, mit verd. H_2SO_4 zur Marke füllt und von der e oxydlsg. in ein zweites Nesslerrohr mit verd. H_2SO_4 aus einer Bür tropfen läßt, bis die Gelbfärbung beider Rohre gleich ist. Von der man nun zum zweiten Milchfiltrate, das ohne Titansäure erhalten bis die Gelbfärbung beider Milchfiltrate gleich ist. Da die Milch a von H_2O_2 durch die Einw. der H_2SO_4 eine Verfärbung annimmt, is Art des Vergleiches nötig. Die untere Grenze der Best. liegt bei Auf menschliche Milch ist die Methode nicht anwendbar.

Die Milch ist im Stande, das H_2O_2 verhältnismäßig rasch kat setzen. Auch gekochte Milch verbraucht allmählich das H_2O_2, jedoc einer Bakterientätigkeit, sondern anscheinend durch rein chemische Pro unter Mitwirkung von Sulfiden. Nachdem mehrfache Versuche am Körper einerseits die völlige Unschädlichkeit des H_2O_2 auch bei län erwiesen haben, vielmehr H_2O_2 die Wrkg. des Pepsins, Trypsins u lytischen Enzyme im allgemeinen auf Milch erhöht, andererseits die terielle Wrkg. des H_2O_2 zweifellos ist, namentlich auf Diphtherie-, Tuberkelbacillen, spricht sich Vf. für eine rationelle Anwendung Milchkonservierung in den heißen Monaten aus u. erhofft von ihr s bezüglich der Kindersterblichkeit im Sommer. (Journ. of Biolog. Ch 228. Jan. 1906. [16/10. 1905.] Pharm. Lab. d. Johns Hopkins Univ.

Adrian John Brown und **Edmund Theodore Millar**, *Die Tyrosin bei der tryptischen Proteolyse.* (J. Chem. Soc. London **89**. 14 Birmingham. Univ. School of Brewing. — C. **1906**. I. 404.)

Max Vogtherr, *Über den gegenwärtigen Stand der Butterprüfung.* zum Ref. S. 787. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 71. [1/2.].)

A. Juckenack u. **R. Pasternack**, *Zur Beurteilung der Reinheit d* Vff. wenden sich gegen die abfällige Kritik ihres Verf. durch Lühri zu seiner Beurteilung nur unter Mißachtung des Wortlautes ihrer Arb sein kann. Vff. haben jederzeit ausdrücklich gefordert, daß die Ggw. e fettes durch die Bömersche Phytosterinprobe zu erweisen sei, ehe e Pflanzenfett angenommen werden dürfe, und sind für möglichst einge des Fettes an Stelle der sogen. Handelsanalyse eingetreten, wie sie Bedeutung des Polarisationsmikroskopes gerade für den Nachweis de hingewiesen haben. In einem Falle hatte eine Butter die RMZ. 27,1 Differenz —8,65, Refr. —2,8°, neue Buttersahl 2,40, Mol.-Gew. der ni Fettsäure 252,45 gezeigt, dagegen bei der Phytosterinacetatprobe nac Kristallisation den F. 113,2°. Durch Nachforschungen wurde ermitt Butter von einem Gute herstammte, auf dem zu der Zeit Kokoskuch

wurden. Der Fall ließ sich also leicht aufklären, ohne von den LÜHRIGschen Vers. Kenntnis zu haben. In einem anderen Falle, wo der F. 115,0° gewesen war, ist der Zusatz von Kokosfett zugegeben worden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 156—60. 1/2.) Woy.

Otto Krug, *Zum Nachweis von Citronensäure im Wein.* Das Verf. von MÖSLINGER (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 2. 105; C. 99. I. 549) zum qualitativen Nachweis von Citronensäure im Wein führt zu falschen Ergebnissen, wenn der von MÖSLINGER zur Beurteilung gallisierter Weine vorgeschlagene Mindestsäurerest von 0,28 bedeutend überschritten wird, bezw. wenn der betreffende Wein viel Äpfelsäure enthält, welche alsdann bei der Endrk. (Fällung mit Bleiacetat) Citronensäure vortäuscht, obwohl der betreffende Wein in Wirklichkeit völlig frei von dieser S. ist. Um derartige Trugschlüsse zu vermeiden, verfahre man in folgender Weise: 50 ccm Wein werden genau in der gleichen Weise behandelt und vorbereitet wie nach dem Verf. von MÖSLINGER. Hat nun die Unters. eines Weines statt eines Mindestsäurerestes von 0,28 g einen Säurerest von beispielsweise 0,56 g ergeben, so ist der nach dem Verf. von MÖSLINGER zuletzt erhaltene wss. Säureauszug von 10 ccm so zu verdünnen, daß die Lsgg. in demselben Verhältnis zueinander stehen, wie der Mindestsäurerest von 0,28 zu dem gefundenen Säurerest. Einen auch jetzt noch entstehenden Nd. prüft man nach DENIGÈS (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 32; C. 1900. I. 328). Erst wenn beide Verf. zweifellos positive Rkk. ergeben, kann der Nachweis von Citronensäure im Wein als erbracht angesehen werden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. 11. 155—56. 1/2. Speyer. Untersuchungsanstalt.) Woy.

Giuseppe Teyxeira u. **Ferruccio Bimbi**, *Verfälschung von natürlichen Pfefferkörnern mit Marmor.* (Vgl. Vff., Boll. Chim. Farm. 39. 534; C. 1900. II. 736 und BIMBI, Boll. Chim. Farm. 41. 600; C. 1902. II. 1271.) Vff. haben neuerdings Pfeffer angetroffen, der ein höheres als das n. Gewicht besaß und statt 4,8 einen Aschegehalt von 13,85% aufwies. In einer Lsg. von W. + Glycerin zu gleichen Teilen sank derselbe sofort zu Boden, während n. reiner Pfeffer suspendiert bleibt; beim Schütteln mit destilliertem W. sammelte sich eine gelbliche M. am Boden, u. reiner unverfälschter Pfeffer blieb zurück. In dem Verdampfungsrückstand des W. wie beim Einäschern der verdächtigen Körner ließen sich chemisch wie spektroskopisch, bezw. polarimetrisch bemerkenswerte Mengen von $CaCO_3$ neben etwas Mg, Si etc. und *Dextrin* nachweisen. Es handelt sich also um eine Verfälschung von echten Pfefferkörnern, die behufs Vermehrung des Gewichtes mit $CaCO_3$ umkleidet sind, dem man behufs Erzielung einer Braunfärbung erdige Substanzen beigemengt hat. (Boll. Chim. Farm. 45. 68—69. Jan. 1906. [12/10. 1905.] Perugia. Städt. chem. Lab.) Roth-Breslau.

L. Van Itallie, *Die Differensierung von Eiweiß enthaltenden Körperflüssigkeiten.* (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 16. 65—67. [9/2.] — C. 1906. I. 692.) Bloch.

Emil Abderhalden, *Klinische Eiweißuntersuchungen.* Auch die klinische Eiweißforschung muß die rein chemischen Untersuchungsmethoden anwenden u. bestrebt sein, die Eiweißkörper nach ihrem Aufbau an Aminosäuren zu charakterisieren. Einzelne Aminosäuren, wie das Tyrosin und die Glutaminsäure, lassen sich quantitativ genau bestimmen, andere, wie Tryptophan, Cystin, Glykokoll sind qualitativ leicht nachweisbar. Vf. gibt genaue Vorschriften für den Nachweis und die Isolierung dieser Körper. (Zeitschr. f. exp. Path. u. Ther. 2. 642—48. Sep. v. Vf.) Rona.

W. Tafel, *Gasofen und Halbgasofen.* Berechnungen und technische Feststellungen, wann für Schweifs- und ähnliche Öfen Gasöfen mit separatem Kessel oder Flamm- oder Halbgasöfen mit angehängtem Kessel sich empfehlen. Zugleich technische Kritik neuer Generatorfeuerungen. Zur Erhitzung von 1 kg *Schmiedeeisen* auf Schweifshitze sind 248 Wärmeeinheiten, zur Schmelzung und Erhitzung von 1 kg *Schlacke* auf Schweifsofentemperatur sind 326 Wärmeeinheiten nötig. (Stahl u. Eisen **26**. 134—39. 1/2. Nürnberg.) BLOCH.

George Wetmore Colles, *Glimmer und Glimmerindustrie.* Sowohl über das V. wie über die Verwendung u. Verwendungsfähigkeit der Glimmer wird vieles geheim gehalten, so dafs ein klares Bild über den ökonomischen Wert dieser Mineralgruppe schwer zu gewinnen ist. Von den Ausführungen des Vfs. sei hier folgendes wiedergegeben. Die Farbe der Glimmer prüft man bei durchfallendem Lichte an Platten von $^1/_8$—$^1/_{16}$ Zoll Dicke. Für die Industrie kommen in Betracht: Der Muskovit oder Wasserglimmer, wie er in seiner guten reinen Form heifst, während durch Aufnahme von Fe ein allmählicher Übergang zum Eisenglimmer, Lepidomelan, geschaffen wird, welch letzterer für industrielle Verwertung wenig tauglich ist. Der Lepidolith mit 4—6% Li_2O, das Hauptprod. der bengalischen Minen, ist besonders geeignet zum Verglasen und für elektrische Zwecke. Phlogopit, der Bernsteinglimmer des Handels, wird in drei verschieden harten Varietäten geliefert und hat den gewöhnlichen Biotit fast verdrängt. Der Biotit und Phlogopit nehmen leicht Feuchtigkeit auf und verwittern an der Luft. Als Mängel an dem Mineral sind zu nennen: 1. Die Risse, welche oft vorhanden sind und die Verwendung ausschliefsen, wenn nicht 2 Zoll im Quadrat grofse Stücke frei von ihnen gewonnen werden können. — 2. Einschlüsse von Quarz oder Eisen, welch letztere besonders durch ihre Oxydation lästig werden. — 3. Druckstreifung, welche den Zerfall der Tafeln oft bis zu einer asbestartigen M. bewirkt. — 5. Die Entw. als A- oder als Keilglimmer, welche darin besteht, dafs die ganze Platte an einem Ende dicker ist, als am andern, oder dafs A-förmige Verdickungen in ihr vorhanden sind. — 6. Die Färbung, welche die Durchsichtigkeit beeinflufst, ist nur unter Umständen, d. h. nach der Art der Verwendung ein Fehler, z. B. die grüne Farbe für Schminkmittel. — Was das geologische Auftreten der Glimmer anlangt, so finden sie sich in Pegmatiten, die Vf. sämtlich als eruptiv auffafst, und zwar darin als erste Verfestigungen, ferner in Pyroxengesteinen Canadas am Kontakt gegen Kalkstein oder Gneifs. Allen nutzbaren Glimmerlagerstätten spricht Vf. archäisches Alter zu. Mit besonderer Ausführlichkeit behandelt Vf. sodann die geographische Verbreitung der Glimmerlagerstätten, die Gewinnungsmethoden, die Zurichtung des Glimmers für den Handel, die Verwendung desselben in der Industrie und die Statistik der Gewinnung und Verarbeitung dieses Minerals. Besonders schwierig u. Geheimnis der Fabrikanten ist das Mahlen des Glimmers. (Journ. Franklin Inst. **160**. 191 bis 210. 275—94. 327—68; **161**. 43—58. 81—100. Septbr. 1905 bis Febr. 1906.) ETZOLD.

Harriette Chick, *Eine Studie über den Vorgang der Nitrifikation in Hinblick auf die Reinigung der Abwässer.* Die Nitrifikation von NH_3 während der Reinigung der Abwässer findet in zwei Stadien statt, zurückführbar auf die Tätigkeit von zweierlei Arten von Bakterien, von solchen, die Nitrite produzieren, und solchen, die Nitrite zu Nitraten oxydieren. Diese Organismen gehören zu derselben Gruppe nitrifizierender Bakterien, wie sie WINOGRADSKY aus dem Boden isoliert hatte, u.

sie existieren nicht nur im Filterrückstand, sondern werden auch in
Mengen mit dem Filtrat weggeführt. Die Annahme einer vorhergehen
kalischen „Adsorption" von NH_3 mit nachfolgender langsamer Nitrifikation
der experimentellen Begründung; man muſs eher annehmen, daſs Versuch
Oxydation des NH_3 Teile eines Prozesses sind, der sich während des Durch
der Abwässer durch den Filter (innerhalb sehr kurzer Zeit von ca. 2–3
durch die nitrifizierenden Bakterien vollzieht. Erhöhte Temperatur hat eine
lich begünstigenden Einfluſs auf die Oxydation. Die Methode der kün
lichen Filtration muſs nach den vorliegenden Verss. als die beste für die
gung der Abwässer betrachtet werden. (Proc. Royal Soc. London 77. Ser
bis 266. 26/2. 1906. [11/5.* 1905.] Wien. München. Hyg. Inst.)

Rudolf Messel, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses.* Z
gegen WINTELER (Z. f. angew. Ch. **18**. 1654; C. **1905**. II. 1516) die Prio
züglich der Einführung des Anhydridverf. in die Praxis durch SQUIRE
(Z. f. angew. Ch. **19**. 238—39. 9/2. 1906. [29/12. 1905.] London.)

F. Winteler, *Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses*
gegen die Badische Anilin- u. Sodafabrik (vgl. S. 408). Vf. führt an der Hand
Literaturangaben und Korrespondenzen aus, daſs die Schädlichkeit der Gi
besonders des As, beim Kontaktprozeſs in den Jahren 1877, bezw. 1886 b
war. Unter den WINKLERschen Platinröhren sind nicht solche aus massi
sondern mit platiniertem Asbest gefüllte Röhren zu verstehen. Die im
DRP. 113933 verlangte **absolute** Freiheit der Röstgase von As ist unnötig
angew. Ch. **19**. 237—38. 9/2. 1906. [12/12. 1905.] Darmstadt).

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, *Über die Geschichte des Schwefelsäure-
kontaktprozesses.* (Vgl. vorst. Ref.) WINKLER, sowie MESSEL u. SQUIRE verwe
Röhren aus Platin. Aus der von WINTELER angeführten Korrespondenz
abzuleiten, daſs man schon 1886 die giftartige Schädlichkeit des Arsens
Kontaktmasse erkannt habe; es ist darin lediglich von der mechanischen
von Sublimationsprodd. und der Möglichkeit der Gewinnung arsenfreier Schwe
säure die Rede. (Z. f. angew. Ch. **19**. 334—36. 23/3. Ludwigshafen a. Rh.)

Philippe A. Guye, *Untersuchungen über die Theorie der Stickstoffindustrie.*
(Vortrag vor der schweizerischen Naturforschergesellschaft in Luzern.) Bietet
eine zusammenfassende, leicht verständliche Schilderung von der physikalisch-
chemischen Seite, zu deren Aufklärung besonders NERNST beigetragen hat;
kurz die praktisch-technische und wirtschaftliche Seite des Prozesses. Es
technisch vorteilhaft, wenn Kalkstickstoff- u. elektrochemische Salpeterindustrie
sich nebeneinander einrichten. Der Sauerstoff der fl. Luft, den die Kalkstoff-
industrie nicht verwerten kann, würde bei der Verwendung zur Anreicherung
Luft an O der Salpetersäureindustrie Vorteil bringen. (Die Chem. Ind. **29**.
15/2. Genf.)

P. Rohland, *Über die Hydratation des Portlandzements.* (Vgl. Z. f.
Ch. **18**. 327; C. **1905**. I. 1057.) Vfs. vorliegende Arbeit hat den Einfluſs der
Katalysatoren auf die Hydratationsgeschwindigkeit zum Gegenstand der
Ggw. von etwas über 1% Na_2CO_3 beschleunigt die Hydratationsgeschwindigkeit
ganz bedeutend und verkürzt die Hydratationszeit. Während schwefelsaure
sich bei der Hydratation des Portlandzements als negative Katalysatoren
wirkt Al-Sulfat und noch stärker Al-Chlorid als beschleunigende katalytische

stanz. Es hat den Anschein, daſs Al-Salze überhaupt ziemlich unabhängig von ihrem elektronegativen Bestandteil, also auch die Aluminate, eine beschleunigende Tendenz bei der Hydratation besitzen. Na_2CO_3 und Al-Chlorid zusammen zeigen eine über die einfache Summierung hinaus gesteigerte Wrkg., ebenso Al-Sulfat und Al-Chlorid gleichzeitig zugesetzt. Bei Ggw. zweier negativer Katalysatoren schwächen sich diese gegenseitig, so daſs nicht die erwartete Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit bemerkbar wird, z. B. bei Borax und K-Dichromat. Bei zwei entgegengesetzt wirkenden Katalysatoren ist die verzögernde Wrkg. abgeschwächt.

Es zeigte sich ferner die grundlegende Regelmäſsigkeit, daſs die Wrkg. des Katalysators um so kleiner ist, je gröſser der Betrag der Hydratationsgeschwindigkeit an u. für sich schon ist. Auch läſst sich die Regel erkennen, daſs, je kleiner der Wert der Reaktionsgeschwindigkeit ist, die Beeinflussung der negativen Katalysatoren um so stärker zum Ausdruck kommt. Auch die Hydratation sehr kalkreicher Hochofenschlacken ist einer katalytischen Beeinflussung zugänglich. Bei diesen wirkt Kalk und Kalkmilch beschleunigend. Vf. glaubt die letzte Ursache der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit für die Fälle, welche mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes nicht erklärt werden können, in der B. komplexer Ionen, der Verringerung derselben in einer Kontraktion oder Kondensation der Lösungsmittel suchen zu können. (Z. f. angew. Ch. **19**. 327—31. 23/2.) Woy.

E. A. Wagstaffe, *Chemische und physikalische Bewertung einiger Lehme und Schiefer zur Backsteinbereitung, hauptsächlich aus East Cheshire.* Vf. hat für Lehm aus Marple, aus Heaton Mersey, für West Bromwichmergel, Schiefer von der Höhe von Kerridge, für Lehm aus Pingot Colliery zwischen Birch Vale und New Mills, aus Wigan, Endon Quarry, Middlewood, East Cheshire chemische Zus. nach Elementen und Verbb. (Kaolin, Feldspat, Sand), und bei über 1000° prozentualen Gewichtsverlust, Schrumpfung, D., Volumengewicht und Porosität von Briketts bestimmt und in Tabellen zusammengestellt. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 101—3. 15/2. [5/1.*] Manchester.) Leimbach.

K. Friedrich, *Einiges über das Saigern.* Bisher bestanden die Kenntnisse über die verschiedenen hüttenmännischen Abscheidungsverf. von Metallen aus ihren natürlichen Mischungen, welche mit dem gemeinsamen Namen „Saigerung“ belegt werden, nur in praktischen Erfahrungstatsachen. Vf. will in vorliegender Abhandlung die theoretischen Ergebnisse der metallographischen Forschungen über das Verhalten von Schmelzen, die Entmischbarkeit einer Legierung bei ihrer Abkühlung auf den entsprechenden Saigerungsprozeſs anwenden. Hierzu geht er von den Beziehungen, die im binären System zwischen Schmelzdiagrammen u. Entmischbarkeit beim Erstarren auftreten, aus und erörtert die bekannten möglichen Phasengleichgewichte an schematischen Diagrammen. Zunächst werden Fälle diskutiert, welche beim Übergang vom fl. in den festen Aggregatzustand auftreten. Ferner werden die Fälle besprochen, in denen es sich um eine Abscheidung von gewissen Bestandteilen aus einer festen Legierung handelt u. über deren Entstehen Schertel u. Reich Erklärungen versucht hatten. Ferner verfolgt Vf. am Diagramm die Erscheinungen, welche beim erneuten Schmelzen einer bereits geschmolzenen und erstarrten Legierung zu erwarten sind. Die Beobachtung, daſs das Ende der Schmelzung einer Legierung beträchtlich höher liegt als der Beginn der Erstarrung, ist darauf zurückzuführen, daſs die Berührung zwischen Kristallen und Mutterlauge nicht innig ist.

Aus den Betrachtungen läſst sich nun ersehen, daſs eine Saigerung dann von gröſstem Erfolg begleitet sein wird, wenn die Menge der abzuscheidenden Komponente recht groſs, diejenige des Eutektikums klein ist. Legierungen sind also zur Saigerung

liegt. Von verschiedenen Systemen ist das mit stark einseitig liegendem eutektischen Punkt für eine erfolgreiche Saigerung das geeignetere. Am besten aber ein solches ohne deutliches Eutektikum. Diese und andere dem physikalischen Chemiker bekannte Betrachtungen werden auf einige schon untersuchte Legierungen übertragen, um ihre Verwertbarkeit zu zeigen. Durch die Ausdehnung der metallographischen Unterss. auf Systeme mit drei und mehreren Komponenten wird es möglich werden, auch die komplizierten Verhältnisse in Saigerungsprozessen theoretisch zu übersehen. (Sonderabdruck aus „Metallurgie". III. Jahrgang. 13—25. Febr. 1906. Freiberg i. S. Metallographisches Lab. d. Bergakademie.) MEUSSER.

A. Gmehling, *Das Rösten der Kupfersteine bei Benutzung der Röstgase zur Darstellung von Schwefelsäure aus den Röstgasen nach dem Kontaktverfahren zu Guayacan (Chile) und die Verwendung dieser Säure zur Extraktion des Kupfers aus armen Erzen.* Chile ist reich an armen oxydischen, meist kieseligen Kupfererzen, die im Durchschnitte 2—5% Cu enthalten, sich leicht durch Tagebau gewinnen lassen, aber bisher, hauptsächlich der teueren Frachtverhältnisse wegen, nicht verwertet werden konnten. Im Auftrage der Sociedad chilena di Fundiciones in Valparaiso hat Vf. auf ihrem Kupferschmelzwerke zu Guayacan ein Werk errichtet, das unter Verwertung der Röstgase die auf den verschiedenen Schmelzwerken des Landes erschmolzenen Kupfersteine verarbeitet. Dieselben enthalten in % 40—50 Cu, 22—27 S, 23—30 Fe und im Mittel 150 g Ag u. 5 g Au in der metrischen Tonne. Die Abröstung der Kupfersteine geschieht in Muffelöfen, wie sie zum Abrösten von Zinkblende und kiesigen Erzen verwendet werden. Die gerösteten Kupfersteine werden dann in Flammöfen mit kieseligen, oxydischen Kupfererzen (von 6% aufwärts) unter Zuschlag von reicher Schlacke u. Reduktionskohle auf ein Rohkupfer von 97—98% Feingehalt verschmolzen, wobei eine geringe Menge von Dünnlech von hohem Cu-Gehalt bis zu 80% fällt, indem metallisches Cu in draht- u. moosartigen Formen zur Abscheidung gelangt. Dieser Dünnstein wird für sich durch ein Röstschmelzen im Flammofen auf die bekannten chilenischen Standard-Ingots mit nicht selten über 99,95% Cu verarbeitet. Man arbeitet noch nach der alten empirischen SWANSEAschen Methode. Die aus der Flugstaubkammer tretenden Röstgase werden durch einen ENCKschen Gassauger in gußeisernen Leitungen weiter vorwärts bewegt, dann behufs Entfernung des Flugstaubes in Bleitürmen aufsteigen gelassen, die mit Koksstücken gefüllt sind, und über die W., bezw. verd. H_2SO_4 rieselt. Die Waschsäure nimmt hierbei Cu auf (etwa 0,25 bis 1 g im l) und befreit man sie hiervon und zugleich von As mittels einer verd. Schwefelcalciumlsg. Nach dem Absetzen des entstehenden Nd. von Schwefelmetallen, Gips etc. kann man die abfiltrierte klare S. zum Mischen oder auch nach dem Eindampfen als Vorschlagssäure benutzen. Die gewaschenen und in einem Schwefelsäurekoksturm sorgfältig getrockneten Gase werden in einem System schmiedeeiserner, horizontalliegender Röhren vorgewärmt und treten dann in den Kontaktraum (SCHRÖDER-GRILLOsches Verf.). In diesem steigert sich die Temperatur durch die frei werdende Rk.-Wärme bis zu 560°, die Rk.-Temperatur liegt schon bei 250°. Die Umsetzung von SO_2 und SO_3 beträgt, nach der REICHschen Probe bestimmt, durchschnittlich 90—96%. Man produziert auf 1 kg in der porösen Hamborner Kontaktmasse, die, fein verteilt, metallisches Pt enthält, in 24 Stunden 2250 kg Handelssäure mit 93—96% H_2SO_4 unter Aufwand von 0,75 kg Brennmaterial für 1 kg S. Der Konzentrationsgrad der Röstgase an SO_2 spielt eine untergeordnete Rolle, dagegen hängt der gute Verlauf der Umsetzung von der richtigen Regulierung der Temperatur und die Wirkungsdauer der Kontaktmasse von der guten Reinigung und Trocknung der Gase unter Anwendung arsenfreier Kupfersteine ab

Auch ein höherer Gehalt an HCl in den Röstgasen wirkt störend. Die abziehenden SO_3-Dämpfe werden zunächst gekühlt und gelangen dann in horizontalen schmiedeeisernen Kesseln mittels H_2SO_4 zur Absorption. Die so gewonnene S. entspricht an Reinheit der europäischen und enthält nur Spuren von Pb, Cl, As, CaO und etwa 0,046% Fe. Die Hauptverwendung dürfte diese Schwefelsäure zur Verarbeitung der armen chilenischen Kupfererze finden, deren eigentümliche Lagerstätten Vf. näher beschreibt. Zum Schluſs verbreitet sich Vf. noch über die rationellsten Wege zur Extraktion dieser Erze. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 69 bis 73. 10/2. u. 88—90. 17/2. 1906.) ROTH-Breslau.

Gustav Kroupa, *Über die Verarbeitung des speisigen Schwarzkupfers.* Veranlaſst durch eine Mitteilung von HUHN über die Verarbeitung der Speisen auf der Oker-Hütte (Glückauf **1905**. 1165), berichtet Vf. über die Arbeitsweise auf der Hütte in Brixlegg. Daselbst werden Fahlerze und Kupferkiese verschmolzen, hauptsächlich zur Darst. von Anoden. Über den Prozeſs selbst, über die angewandten Öfen etc. sei auf die Angaben im Original verwiesen. Das erzielte Anodenkupfer enthielt in Prozenten: Cu 95,37, Ag 0,542, Pb 0,192, Sb 2,247, As 0,049, Fe 0,387, Ni + Co 0,16, S 0,247 und Schlacke 0,285. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **54**. 73—75. 10/2. u. 84—87. 17/2.) ROTH-Breslau.

Heinrich Kastner, *Die Bedeutung der Kälte für die Obergärung.* Zur Vermeidung, bezw. Verzögerung der Gärung von Würze obergäriger Biere ist die Kälte ein vorzügliches Hilfsmittel. (Wchschr. f. Brauerei **23**. 22—24. 20/1. Frankenstein in Schlesien.) BLOCH.

J. J. Reijst, *Das Kokosfett. Beitrag zur Kenntnis der Fette und Fettsäuren.* Der vorliegenden Arbeit, die selbst wieder ein Auszug aus einer ausführlichen Schrift des Vfs. über den gleichen Gegenstand ist, sei folgendes entnommen: Man unterscheidet in Indien das „Koprafett", aus dem getrockneten Endosperm der Nuſs durch Auspressen und Auskochen gewonnen und als Lampenöl oder zu billigen Salben verwendet, u. das „Klapperöl" aus dem frischen Endosperm, das als Speisefett Verwendung findet. Nach Europa kommt nur Koprafett. Seine Qualität beurteilt man nach dem Gehalt an freien Fettsäuren, der bis 25% betragen kann, nach dem Geruch und der Farbe. Für die technische Verwertung wird das Fett bei etwas erhöhter Temperatur gepreſst und geschieden in Kokosöl, das in die Seifenfabriken wandert, und in Kokosstearin, das zur Kerzenfabrikation dient. Zur Verwendung des Rohfettes als Speisefett wird es raffiniert, indem man die verunreinigenden Eiweiſsstoffe und Zellteile koaguliert und zum Absetzen bringt u. dann mit Alkali neutralisiert, u. kommt dann ohne weiteres als Laureol, Palmin, Kunerol, Vegetalin, Pflanzenbutter, Mannheimer Kokosbutter, Alben, Laktin, Nutreïn, Nukolin, Cocolin, Cesarin etc. in den Handel. Für die Glyceride von Rohfett, Vegetalin, Nutreïn, Kokosstearin (Chocoladevet) hat Vf. bestimmt: D^{30}. 0,9080, 0,9090, 0,9050, 0,9105. F. ca. 24,3, 24,3, 21,8, 27,7°. SZ. 9,42, 0,042, 4,32, 3,06. Zahl für flüchtige Fettsäuren 7,69, 7,69, 7,91, 6,08. VZ. 260,0. 262,8, 260,9, 254,0. Hehnerzahl 92,2, 92,1, 90,8, 93,4. Jodadditionszahl 8,56, 8,55, 8,57, 2,90. AZ. 9,50, 1,90, 8,75, 6,10. $n_D^{26,7}$ = 1,44931, 1,44980, 1,45003, 1,44978. Für die in W. unl. Fettsäuren Mol.-Gew. 207,6, 206,02, 206,9, 210,5. D^{40}. 0,8800, 0,8800, 0,8755, 0,8805. F. 25,9, 26,1, 24,3, 27,5°. VZ. 273,30, 272,58, 271,4, 266,7. AZ. 0,1, 2,0, 12,0, 7,33, auf das Fett berechnet 0,092, 1,84, 10,9, 6,95. Die auffallend hohe AZ. der Fettsäuren von Nutreïn und Stearin rührt von dem längeren Stehen dieser SS. in Berührung mit Luftsauerstoff her. Unter AZ. ist die Differenz der VZ. des acetylierten Fettes

und der gewöhnlichen VZ. verstanden und stellt hier den Gehalt an Oxyfettsäuren dar.

Ausführlich behandelt Vf. die Verwendung von Kokosfett zur Seife, insbesondere sein Verhalten bei der Behandlung mit Laugen, und gibt die Gründe für einige Forderungen an, die der Seifensieder an das Material stellt. Aus einer Versuchsreihe, die tabellarisch wiedergegeben ist, geht hervor, daß jedes Fett k. verseift werden kann, wenn man nur unter der Temperatur bleibt, bei der sich das kalt angerührte Verseifungsgemisch in 3 Schichten zerlegt, unten die Lauge, oben das geschmolzene Fett, in der Mitte die schon gebildete Seife. Das kann man aber, wenn man nur die Konzentration der Lauge entsprechend wählt. Die Trennung der Schichten bei Temperaturerhöhung hängen mit der Veränderung der D., Viskosität und Kapillarität zusammen. Wenn die Schichten durch Zusatz von W. wieder homogen werden, so scheint das gerade bei der Verdünnung u. der Temperatur zu sein, bei der die Seife sich auflöst, für Kokosfett bei ca. 19 % und 80°. Auch Alkalicarbonate können verseifen und wohl nach folgender Gleichung:

$$K_2CO_3 + H_2O + -CO\cdot OCH_2- = KHCO_3 + -COOK + OHCH_2-.$$

Kaliseifen sind aussalzbar, wenn man hierzu eine ll. K-Verb. verwendet, wie KOH oder K_2CO_3.

Zur *Bestimmung der Fettsäuren* hat Vf. die Trennungsmethode von Heintz ausgearbeitet: Zu der auf 0° abgekühlten äth. Lsg. des Fettes gibt man Br bis zur bleibenden Braunfärbung, nimmt das überschüssige Br mit Na-Thiosulfatlsg. weg, destilliert den Ä. ab, verseift den Rückstand mit A. und Alkali, destilliert den A. ab, setzt verd. H_2SO_4 zu, treibt die flüchtigen SS. mit Wasserdampf über, kühlt den Rückstand mit den nicht flüchtigen SS. ab, nimmt diese in verd. KOH auf, löst die gebildete Seife in W. auf und fügt reichlich mehr als die Hälfte der dem verbrauchten Br äquivalenten Menge $AgNO_3$ zu. Nach $^1/_2$ stdg., vorsichtigem Kochen wird mit HCl angesäuert, bis alles überschüssige Ag-Hydroxyd als AgCl gefällt ist. Die oben schwimmenden Fettsäuren werden in A. gel., mit NH_3 neutralisiert und mit Mg-Acetat gefällt. Nach Zusatz eines halben Volumens h. W. und Abkühlung werden die abgeschiedenen fettsauren Salze abfiltriert und im Filtrat die neben Essigsäure gel. Oxysäuren in Freiheit gesetzt und durch PAe. noch weiter von anhängenden gesättigten SS. befreit. Im Kokosfett fand Vf. auf diese Weise von ungesättigten SS. nur die *Ölsäure*, deren Dioxyverb. bei 126° schm. Die höchste gesättigte Fettsäure im Kokosfett ist nach Ansicht des Vfs. *Myristinsäure*, Buttersäure ist nicht anwesend.

Centrifugiert man ein geschmolzenes Gemisch von fettsauren Salzen, so scheiden sich die Salze nach ihrem Mol.-Gew., während die geschmolzenen Fettsäuren selbst keine Scheidung beobachten lassen, so daß anzunehmen ist, daß die freien SS. mit ihren aktiven Atomgruppen eine Art Kondensation eingehen. Dafür spricht u. a. auch, daß sich aus einer alkoh. Lsg. der Kokosfettsäuren nach mehreren Wochen ein bei ca. 135° schm. Prod. mit sauren Eigenschaften abscheidet und, mit K_2CO_3 erwärmt, eine Seife bildet, aus deren Lsg. reine *Myristinsäure* erhalten wird.

Die Trennung der ungesättigten Glyceride von den gesättigten hält Vf. für möglich, wenn sie auch noch nicht erreicht worden ist, durch Überführung in die Glyceride der Oxysäuren über die Bromadditionsprodd. Schließlich kritisiert Vf. noch die R.M.-Best. der flüchtigen Fettsäuren, die keine genauen Resultate geben kann, weil dabei außer acht gelassen ist, daß $^1/_{14}$-n. Ag-Butyrat in Lsg. bleibt, von Capronsäure 0,078-n. und Caprylsäure 0,0002-n., und schlägt folgende Erweiterung vor: Hat man die gewöhnliche R.M.-Best. gemacht, u. vermutet man die Ggw. von Kokosfett, so bestimmt man in dem Titrierrest die Ag-Zahl, indem man erst eine bekannte Menge $AgNO_3$ zusetzt und dann das gesamte Ag ausfällt. Dann stellt

man ein Destillat von 300 ccm her, filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teil die Ag-Zahl unter Umrechnen auf das ganze Destillat. Die Ag-Zahl von reiner Butter nimmt bei Vergrößerung des Destillats ab, die von Butter, der man Kokosfett zugesetzt hat, nimmt zu. (Pharmaceutisch Weekblad **43**. 117—28. 10/2. 151 bis bis 163. 17/2.) LEIMBACH.

Joachim Leimdörfer, *Druck und Kühlung.* Durch rasche Kühlung mit Kühlapp. werden aus stearinarmen Stoffen harte Seifen erzeugt, dadurch, daſs Kristallbildung verhindert wird; Druck bietet bei der Kühlung dort Vorteil, wo der *Seife* flüchtige Stoffe gleichmäſsig verteilt inkorporiert werden sollen. (Seifensiederzeitung **33**. 141—43. 28/2.) BLOCH.

S. R. Trotman und **J. R. Hackford**, *Bedingungen, welche das Schäumen und die Konsistenz des Leimes beeinflussen.* Das Schäumen des Leimes wird stärker, wenn die Fl. höher steht, geringer bei gröſserem Durchmesser des Gefäſses, geringer auch mit steigender Temperatur. Zusatz von Peptonen verstärkt, besonders so lange nur wenig Pepton gegenwärtig ist, den Schaum sehr stark, ebenso vermehrt sich der Schaum auch bei längerem Kochen beträchtlich. Weiter bespricht Vf. an der Hand von ausführlichen Tabellen die Wrkg. von Alkali und Seife, Ölen und Fetten, auch SS. und unl. Substanzen, wie Zinkoxyd, Bleiweiſs, Ca-Carbonat u. A., auf das Schäumen u. die sonstigen Eigenschaften des Leimes. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 104—9. 15/2. 1906. [29/11.* 1905.] Nottingham. Leicester.) LEIMBACH.

Ph. Eberhardt, *Über eine neue Art der Gewinnung des Sternanisöles.* Nach den Beobachtungen des Vfs. enthält das Mesophyll der Blätter von Illicium verum mindestens ebensoviel äth. Öl, als das Pericarp der Früchte. So erhielt Vf. aus 1 kg Blätter nahezu 200 Tropfen Öl, welches freilich einen niedrigeren E. (13°) zeigte, als das Öl der Früchte (16°). Bedenkt man aber, daſs beim Sternanis hinsichtlich der Ernte nur auf ein gutes Jahr unter 3 Jahren zu rechnen ist, daſs andererseits gewisse Früchte ein Öl vom F. 18° liefern, daſs aber von einem guten Handelsöl nur ein E. von 16° verlangt wird, so sieht man, welch groſsen Vorteil die Gewinnung des Öles aus den Blättern mit sich bringt, wenn es sich nur darum handelt, Mischungen vom Gesamt-E. 16° herzustellen. Vf. empfiehlt, die Blätter nur einmal im Jahre, und zwar in der Mitte der Trockenperiode zu sammeln, nur die älteren Blätter zu wählen u. sie vor der Dest. zu zerreiben oder zu zerhacken. Wendet man dieses Verf. zusammen mit dem alten an, so kann man die Jahresproduktion, wenn nicht um das Doppelte, so doch um $^2/_3$ steigern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 407—8. [12/2.*].) DÜSTERBEHN.

Jos. Crosfield & Sons, *Einiges über die Darstellung und Eigenschaften des Dynamit-Glycerins.* Vff. besprechen die in der Technik angewandten Glycerindarstellungsmethoden durch Fettspaltung mit W., SS., Basen und Fermenten, sowie die im technischen Glycerin vorkommenden Verunreinigungen. Das zur Herst. von Nitroglcycerin bestimmte Glycerin muſs ein dest. Prod., frei von Zucker etc. sein, neutral reagieren, darf nur Spuren von Cl, As u. Fe, aber kein Pb, Ca u. andere anorganische Verunreinungen, ferner keine Fettsäuren und Zersetzungsprodd. des Glycerins enthalten u. muſs D. $>1{,}262$ haben. Bei der Prüfung werden bestimmt: D., Neutralität, Trockensubstanz, Asche, Cl, Fettsäuren, Verunreinungen von reduzierender Wrkg. Das Verhalten beim Nitrieren etc. stellt man durch einen praktischen Vers. fest. (Ztschr. f. d. ges. Schieſs- u. Sprengstoffwesen **1**. 21—23. 15/1. Warrington, Engl.) BLOCH.

Allen Rogers, *Neues Verfahren zum Gerben von Fellen und Häuten.* Die

chemischen Rkk., die bei der Behandlung der Felle nach dem U. S Pat. [illegible] von FRANCIS J. OAKES stattfinden, beginnen mit der Veränderung des [illegible] sich aus 5 % Glucosesirup, 1 % S und 1 ‰ Hefe, auf das Gewicht der [illegible] rechnet, zusammensetzt, indem das anfangs neutrale Bad leicht sauer wird. Einführen der Häute wird es infolge der Diffusion des Kalks alkal., dann wieder neutral und erst am Ende des Prozesses wieder schwach sauer. Wechsel ist verursacht durch die Fermentation der Glucose, bei der sich A. bilden. Der S gibt Anlafs zur B. von H_2S, der seinerseits wieder mit Merkaptane bildet, die sich zu Thiosäuren oxydieren lassen. Merkaptan säuren und H_2S wirken lösend auf die Ca - Verbb. und verleihen schliefs Bad eine schwach saure Rk. (J. Soc. Chem. Ind. **25**. 103—4. 15/2. 1905.] New-York.) [illegible]

Johannes Paessler, *Über Malletrinde.* (Vgl. Collegium **1906**. 24 C. **1905**. II. 723.) Nach Mitteilungen von DIELS ist „*Malletrinde*" die richtige Schreibweise, und findet bereits in Australien die Gewinnung von rinde für gerberische Zwecke in so grofsem Umfange statt, dafs eine [illegible] schöpfung der Bestände zu befürchten ist. Vf. berichtet noch über einen Gerbvers. von MENSING, wobei ebenfalls ein n. Leder erzielt wurde. Lederrendements mit Malletrinde dürften denen anderer gerbstoffreicherer [illegible] gleichkommen. Schliefslich teilt Vf. noch mit, dafs, wie von ihm angeregt, Anbauverss. mit Malletbäumen in den deutschen Kolonien ausgeführt werden (Collegium **1906**. 58—60. 17/2. u. 65—67. 24/2. Freiberg i/S. Dtsch. Ver[illegible] Lederind.) [illegible]

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12m. Nr. 167419 vom 17/4. 1903. [25/1. 1906].

Peter Spence & Sons limited, Manchester (Engl.), *Verfahren zur Darst. eines basischen Aluminiumsulfats.* Zur Darst. eines kristallisierbaren, basischen W. ll. *Aluminiumsulfats*, $Al_2O_3 \cdot 2SO_3$, wird Tonerde im Überschufs von 15—30 % über die mit der vorhandenen Schwefelsäure zur B. des neutralen erforderliche Menge der Wrkg. von unter Druck stehender h. Schwefelsäure gesetzt und der erhaltenen Lsg. eine genügende Menge Calciumcarbonat Calciumhydroxyd zugesetzt, um die Basizität auf ungefähr 20—23 % zu [illegible] Die h. und starke Lsg. von basischem Aluminiumsulfat zeigt bei längerer mit dem Nd. von Calciumsulfat die Neigung, eine unl. Form der Tonerde zubilden und diese niederzuschlagen; es empfiehlt sich daher, die basische tunlichst schnell von der suspendierten unl. Substanz zu trennen. Das neutrale Aluminiumsulfat hat eine merklich niederschlagende Wrkg. auf das Sulfat, und aus diesem Grunde als auch, um die Arbeit des Entfernens reinigkeiten" zu erleichtern, ist es ratsam, den Prozentgehalt an basischer nicht allzu sehr dem theoretischen von 33 % zu nähern. Die klare Lsg. nachdem sie — am besten in Vakuumapp. — bis zu einem spezifischen von etwa 1,45 bei 70° eingekocht ist, gekühlt, um die Abscheidung der von basischem Aluminiumsulfat zu bewirken. Eine Bewegung der F. während des Abkühlens beeinflufst die B. von Kristallen günstig. Wenn der [illegible]

Mutterlauge getrennt. Die Mutterlauge, welche gewöhnliches Aluminiumsulfat zusammen mit etwas basischem Aluminiumsulfat enthält, kann in üblicher Weise zur Wiedergewinnung und Benutzung der wertvollen, in ihr enthaltenen Stoffe weiter behandelt werden.

Kl. 12o. Nr. 166357 vom 3/8. 1902. [23/2. 1906].

W. Lang, Ems, *Verfahren zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen.* Von den Verbb. des Mangans haben bisher nur die höheren Oxydationsstufen, wie die Permanganate, Manganate u. das Mangansuperoxyd, zu Oxydationszwecken Verwendung gefunden, nicht aber die Manganoxydderivate der allgemeinen Formel MnR_2, obwohl auch deren oxydierende Eigenschaften bekannt sind. Man kann nun bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen die *Manganoxydsalze* mit Vorteil zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen aus Alkoholen verwenden. Auch in den Fällen, wo andere Oxydationsmittel entweder ganz versagen oder doch sehr schlechte Ausbeuten an Aldehyden oder Ketonen liefern, führen die Manganoxydsalze meistens glatt zu diesen Körpern, weil im Gegensatz zu anderen Oxydationsmitteln eine Weiteroxydation der Aldehyde oder Ketone nicht erfolgt. Es ist erforderlich, in saurer Lsg. oder Suspension zu arbeiten u. einen gröfseren Überschufs des Oxydationsmittels, sowie die Anwendung höherer Temperatur zu vermeiden. Man erhält dann eine durchaus befriedigende Ausbeute an Aldehyd, bezw. Keton. In gewissen Fällen treten mit Vorteil die Doppelsalze des Manganoxyds an Stelle der einfachen Salze. Ferner wird zweckmäfsig das Mangansalz durch *elektrolytische Oxydation* regeneriert. Das Verf. kann auch so ausgeführt werden, dafs dafs man den zu oxydierenden Körper gleich mit in das Elektrolysiergefäfs gibt, so dafs das entstandene Manganisalz seinen Sauerstoff sofort an den zu oxydierenden Körper wieder abgibt. Da Manganoxydsalze an der Kathode der Reduktion nicht unterliegen, so kann die Elektrolyse ohne Diaphragma ausgeführt werden. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *Formaldehyd* aus *Methylalkohol* u. von *Menthon* aus *Menthol*. Zum Unterschiede von dem Verf. des Patents 117129 (C. **1901**. I. 285) wird durch Anwendung bestimmter Konzentrationen die Entstehung von Übermangansäure bei der Elektrolyse vermieden.

Kl. 12o. Nr. 167304 vom 26/6. 1902. [12/2. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 161882 vom 30/3. 1902; früheres Zus.-Pat. 163103; vgl. C. **1905**. II. 1300.)

Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Anhydriden der einbasischen organischen Säuren.* Die Abänderung des durch Patent 161882 geschützten Verf. zur Herst. von Anhydriden der einbasischen organischen SS. ist dadurch gekennzeichnet, dafs man die Gemische von Alkali- und Erdalkalisalzen nicht mit fertigem Sulfurylchlorid, sondern mit einem gasförmigen Gemisch von Chlor- und Schwefeldioxyd behandelt. Auch hier wird die Ausbeute qualitativ und quantitativ durch die Anwendung der Salzgemische verbessert und das Verf. verbilligt. Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Darst. von *Essigsäureanhydrid*.

Kl. 12o. Nr. 167410 vom 20/5. 1904. [12/2. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung der Urethane von Nitroaminoanthrachinonen.* Orthonitroderivate der Aminoanthrachinone sind bisher nicht dargestellt worden. Die Nitrierung der Aminoanthrachinone selbst verläuft überhaupt nicht glatt und führt zu kompliziert zusammengesetzten Verbb., wie z. B. zu Nitronitraminen (vgl. Patentschrift 146848).

Bei der glatt verlaufenden Nitrierung der Acylverbb. (Acetylderivate, Oxaminsäuren etc.) der Aminoanthrachinone werden nach den vorliegenden Angaben nur p-Nitroderivate erhalten. Es wurde nun gefunden, daſs beim Nitrieren der Urethane der Aminoanthrachinone sich die sehr wichtigen o-Nitroderivate bilden. So erhält man z. B. aus dem Urethan des α-Aminoanthrachinons neben dem p-Derivat sehr reichliche Mengen o-Verb. Dasselbe gilt in entsprechender Weise für die Diaminoanthrachinone. Aus dem Urethan des β-Aminoanthrachinons erhält man ausschlieſslich o-Nitroderivate, nämlich 2-Amino-1-nitro- und 2-Amino-3-nitroanthrachinon. Die durch Verseifung der so erhältlichen Urethane entstehenden o-Nitroaminoanthrachinone sind von techn. Bedeutung. Unter anderem gehen sie durch Reduktion leicht in die bisher unbekannten o-Diaminoverbb. der Anthrachinonreihe über, welche infolge ihrer eigenartigen Konstitution zur Darst. neuer Derivate sehr geeignet sind. So lassen sie sich beispielsweise leicht mit o-Diketonen zu Azinen der Anthrachinonreihe kondensieren. Die von PERGER (Journ. f. prakt. Chemie [2] 18. 133) als 1,2-o-Diaminoanthrachinon bezeichnete Verb. hat vorgenommenen Unterss. zufolge eine andere Konstitution. Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Urethane werden leicht erhalten, indem man auf die Aminoanthrachinone Chlorameisensäureester einwirken läſst. Sie können auch in der Weise dargestellt werden, daſs man auf die Aminoanthrachinone Phosgen einwirken läſst und die so erhaltenen Carbonylchloride mit A. behandelt.

Das *β-Aminoanthrachinonurethan* kristallisiert in goldgelben Blättchen, deren Lsgg. in organ. Lösungsmitteln gelb ist; die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure entwickelt beim Erhitzen Kohlensäure. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Darst. von *1-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan*, *1-Amino-2-nitroanthrachinonurethan*, *3-Nitro-2-aminoanthrachinonurethan* u. *1,5-Diamino-2,6-dinitroanthrachinonurethan*, deren Lsgg. in konz. Schwefelsäure gelb, beim Erwärmen mit Borsäure orange bis rotviolett, in alkoh. Natronlauge orange bis violettblau sind.

Zur Verseifung der Nitrourethane werden sie z. B. mit der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Kohlensäureentw. beendet ist. Durch Eingieſsen der Lsg. in Eisw. erhält man die Nitroaminoanthrachinone, und zwar die aus β-Aminoanthrachinon erhältlichen Prodd. in gelben, die aus α-Aminoanthrachinon erhältlichen Prodd. in orangeroten, die aus 1,5-Diaminoanthrachinon erhältlichen Prodd. in roten Flocken.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Pyridin werden die einzelnen Nitroaminoanthrachinone in reiner Form isoliert. Das *2-Amino-3-nitroanthrachinon* läſst sich in *β-Nitroanthrachinon* überführen, das *1-Nitro-2-aminoanthrachinon* in *α-Nitroanthrachinon*. *1-Nitro-2-aminoanthrachinon* ist ll. in Pyridin mit gelber Farbe, *3-Nitro-2-aminoanthrachinon* wl. mit gelber Farbe, *2-Nitro-1-aminoanthrachinon* ll. mit Orangefarbe, *2,6-Dinitro-1,5-diaminoanthrachinon* swl. mit roter Farbe; die Lsgg. dieser Verbb. in konz. Schwefelsäure sind gelb, bezw. orange, bezw. gelb, bezw. rot, beim Erwärmen mit Borsäure braun, bezw. orange, bezw. violettrot, bezw. violett. Die Lsgg. in alkoh. Alkali sind braun, bezw. kirschrot, bezw. rot, bezw. rotbraun.

Kl. 12o. Nr. 167637 vom 17/8. 1904. [12/2. 1906].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin*. Die elektrolytische Reduktion von *Nitroguanidin* verläuft am Zink und am Platin mit unbefriedigenden Ausbeuten an Aminoguanidin; am Platin tritt sogar Guanidinbildung ein. Es wurde nun gefunden, daſs sich im Gegensatz hierzu bei Verwendung einer Zinnkathode, bezw. bei Verwendung von anderen Kathoden unter Zugabe von Zinnsalzen oder pulverförmigem Zinn das Nitroguanidin elektrolytisch glatt zum *Aminoguanidin* reduzieren läſst.

Während aber die Anwesenheit erheblicher Säuremengen für die Ausführung der Reduktion an einer Zinnkathode, bezw. unter Zinnsalzzusatz bei anderen Nitrokörpern Bedingung ist (vgl. Patentschrift 116942; C. **1901**. I. 150) zeigte sie sich wider Erwarten beim Nitroguanidin als äußerst schädlich, u. es wurde gefunden, daß die Reduktion hier nur in einer nahezu neutralen Lsg. mit annehmbarer Ausbeute verläuft. Verwendet man eine Zinnkathode, die entweder von vornherein sich in einem aufgelockerten oder aufgerauhten Zustande befindet, oder stellt man diesen Zustand während der Elektrolyse durch Zugabe eines Zinnsalzes, wie z. B. Zinnchlorür, her, so ist die Stromausbeute an Aminoguanidin nicht nur eine sehr hohe, über 80% der Theorie, sondern man kann von Beginn der Elektrolyse mit einem geringeren Spannungsaufwand arbeiten. Die Elektrolyse wird in der Weise durchgeführt, daß man das im Elektrolyten schwach l. Nitroguanidin durch starkes Rühren suspendiert, wodurch es nach Bedarf in Lsg. geht u. depolarisiert. Während der Elektrolyse muß der Kathodenelektrolyt durch geeignete Vorrichtungen auf 8 bis 10° gekühlt werden. Die Stromdichten können innerhalb weiter Grenzen schwanken, es können z. B. solche von 200—800 Ampère pro qm verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 167879 vom 30/7. 1903. [16/2. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 158620 vom 30/7. 1903; vgl. C. **1905**. I. 702.)

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Alkylapomorphiniumsalze.* Gemäß dem Hauptpatent werden ll., haltbare Alkylapomorphiniumsalze hergestellt durch Behandeln der Apomorphinjodalkylate mit den entsprechenden Silbersalzen oder durch Umsetzen der freien quaternären Base mit SS. oder durch Einw. von Halogenalkylen, bezw. Alkyläthern der Sauerstoffsäuren auf Apomorphin selbst. Diese quaternären Salze lassen sich, wie weiter gefunden wurde, auch in der Weise gewinnen, daß die sich leicht bildenden additionellen Prodd. aus Apomorphinbase u. Dialkylsulfaten mit konz. wss. Lsgg. solcher Salze umgesetzt werden, deren basischer Bestandteil ein ll. alkylschwefelsaures Salz bildet. Die Rk. vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{18}H_{20}NO_2 \cdot SO_4CH_3 + KBr = C_{18}H_{20}NO_2Br + CH_3SO_4K;$$

das Alkylapomorphiniumsalz wird durch die in Lsg. befindlichen anderen Salze vollständig ausgesalzen und scheidet sich ölig oder kristallinisch ab. Das Apomorphinbrommethylat kristallisiert aus Methylalkohol in glänzenden Nadeln, die unter Verlust ihres Kristallalkohols rasch zerfallen; aus einem Gemisch von Methylalkohol u. Aceton mit einem Molekül Kristallaceton in kleinen Schuppen oder sechsseitigen Platten; F. 180°. Es ist ll. in W., Methyl- und Äthylalkohol, wl. in Aceton, unl. in Ä. Das Apomorphinchlormethylat, mittels gesättigter Chlorkaliumlsg. erhalten, kristallisiert aus A. in glänzenden Prismen, die nach dem Trocknen bei 205—210° schm. Es ist in W. äußerst ll. Das Apomorphinmethylnitrat wird durch gesättigte Salpeterlsg. gefällt, kristallisiert aus einem Gemisch von A. u. Aceton in Blättchen und ist in W. und A. ll.

Kl. 12q. Nr. 167458 vom 18/8. 1904. [22/1. 1906].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monochlor-1-naphtol.* Zur Darst. von Monochlor-1-naphtol sind bisher verschiedene Wege vorgeschlagen, die zum Teil umständlich u. zum Teil nicht zu einem einheitlichen Prod. führen; das neue, sehr einfache Verf. besteht nun darin, daß man auf die wss. Lsgg. von 1-Naphtolalkalisalzen Lsgg. unterchlorigsaurer Salze in etwa molekularem Verhältnis einwirken läßt und das Rk.-Prod. ansäuert. Das zunächst sich ölig abscheidende *Monochlor-1-naphtol* erstarrt nach einiger Zeit in nadeligen Kristallaggregaten und wird abfiltriert. Durch Dest. im Vakuum oder mit überhitztem

Wasserdampf sowie durch Umkristallisieren aus Lg. wird es rein erhalten. Es stellt alsdann weiße Kristallnadeln, F. 64—65°, vor, die einen charakteristisch schwach stechenden Geruch besitzen u. in A., Ä., Bzl. außerordentlich ll. sind. Mit Diazoverbb. vereinigt sich das Monochlor-1-naphtol zu Azofarbstoffen u. liefert mit Paradiaminen beim Zusammenoxydieren Indophenole.

Kl. 12q. Nr. 167461 vom 10/12. 1904. [24/1. 1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines neuen Anthrachinonderivates.* Ein neues Anthrachinonderivat wird erhalten, wenn man *Erythrooxyanthrachinon* mit Ätzkali oder einem Gemisch von Ätzkali und Ätznatron verschmilzt und aus den erhaltenen Schmelzprodd. das wie bekannt gebildete *Alizarin* entfernt. Zu diesem Zwecke verd. man die Schmelze mit W., kocht bei Luftzutritt so lange, bis die vorhandene Leukoverb. des Alizarins zu diesem oxydiert ist, filtriert den wahrscheinlich als Kaliumverb. abgeschiedenen neuen Körper ab und wäscht mit h. W. aus, bis das Waschwasser farblos abläuft. Der Rückstand wird dann mit verd. Mineralsäure angeschlämmt, wieder filtriert u. neutral gewaschen. Man erhält so den neuen Körper schon im Zustande großer Reinheit in Gestalt eines bräunlichgelben kristallinischen Pulvers. Man kann den neuen Körper auch in der Weise isolieren, daß man die in W. gel. Schmelze ansäuert und aus dem erhaltenen Nd. das Alizarin durch Extrahieren mit A., Eg., Aceton etc. entfernt. Der so erhaltene neue Körper ist in Lösungsmitteln äußerst wl. Aus siedendem Methyldiphenylamin kristallisiert er in langen goldgelben Nadeln. In kons. Schwefelsäure löst er sich in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen mit braunroter Farbe, welche durch Borsäure kaum verändert wird. Im kristallisierten Zustande ist die Substanz in Alkalien so gut wie unl.; der amorphe Körper, wie er z. B. durch Eingießen seiner Schwefelsäurelsg. in W. erhalten wird, gibt beim Kochen mit Natronlauge ein so gut wie unl., kristallisiertes, dunkler gefärbtes Natriumsalz. Mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge erhält man eine in Alkalien leichter lösliche Leukoverb. Der neue, äußerst beständige Körper läßt sich den mannigfachsten Rkk. (Sulfieren, Nitrieren, Hydroxylieren) unterwerfen u. bildet somit ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Darst. neuer Farbstoffe. Der Analyse zufolge ist er aus 2 Mol. Erythrooxyanthrachinon durch Austritt, bezw. Wegoxydation von je 1 Atom Wasserstoff entstanden.

Kl. 12q. Nr. 167462 vom 9/1. 1904. [24/1. 1906].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen.* Abweichend von dem Verf. des Pat. 167053 (vergl. S. 720) gelangt man ebenfalls zu den Dialkylaminobenzhydrylaminen, wenn man die *Dialkylaminobenzhydrole*, bezw. ihre Äther oder Halogenwasserstoffsäureester mit Ammoniak erhitzt. Beschrieben ist die Darst. der Benzhydrylamine aus *Dimethylaminobenzhydrol* und aus dem *Diäthylaminodiphenylbrommethan* (durch Einw. von Eg.-Bromwasserstoffsäure auf das Hydrol in sirupöser Form erhalten).

Kl. 12q. Nr. 167463 vom 20/2. 1904. [24/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 167462 vom 9/1. 1904; vgl. vorstehend.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen.* Bei dem Verf. des Hauptpatents verläuft der Prozeß nicht annähernd quantitativ, vielmehr entsteht ein Gleichgewichtszustand, da die Rk.-Prodd. umgekehrt unter B. von Hydrolen u. Ammoniak hydrolysierbar sind. Die Rückbildung des Ausgangsmaterials wird nun vermieden bei Anwendung von acyliertem Ammoniak, nämlich von *Phtalimid*, welches man am besten nach der Methode von S. GABRIEL in der Form seines Kaliumsalzes auf die Ester der Dialkylaminobenz-

worauf man aus dem entstandenen Zwischenprod. den Phtalsäurerest hydrolytisch, zweckmäfsig in ammoniakalischer Lsg. abspaltet. Darauf dampft man zur Trockene, extrahiert das Dimethylaminobenzhydrylamin mit sd. Bzl. und befreit es von beigementem, wasserunl. Dimethylaminodiphenylbrommethan durch Umwandlung in das lösliche Chlorhydrat.

Kl. 12q. Nr. 167572 vom 5/1. 1905. [30/1. 1906].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von m-Amino-o-oxybenzylamin*. Es hat sich ergeben, dafs m-Amino-o-oxybenzylamin ein wertvoller *photographischer Entwickler* ist; das Verf. zur Darst. desselben besteht nun darin, dafs man *m-Nitro-o-oxybenzylamin* reduziert oder die *m-Nitro-o-oxybenzylacylamine* ein- u. mehrbasischer SS. der Formeln: $C_6H_3\cdot(OH)(NO_2)_2(CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot R^I)$, $C_6H_3\cdot(OH)(NH_2)(CH_2\cdot N\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle R^{II})$, $[C_6H_3\cdot(OH)(NO_2)(CH_2\cdot NH\cdot CO)]_2 : R_2$ in die m-Aminoverbb., z. B. mittels Zinn und Salzsäure überführt u. diese durch Hydrolyse in die entsprechenden SS. und *m-Amino-o-oxybenzylamin* in einer oder in zwei getrennten Operationen zerlegt.

Bei der Darst. aus *m-Nitro-o-oxybenzylbenzoylamin*, $C_6H_3(NO_2)(OH)\cdot(CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)$, wird zunächst das *Zinndoppelsalz des m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamins* in Form eines bald erstarrenden Öls erhalten, welches nach dem Entzinnen mittels Schwefelwasserstoffs u. nach Zusatz von Ammoniak das *m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamin*, $C_6H_3(NH_2)(OH)(CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)$, ergibt. Durch Auflösen in Salzsäure u. vorsichtiges Ausfällen mittels Ammoniak wird es in derben, farblosen Nadeln, F. 186°, erhalten. Beim Eindunsten mit Salzsäure im Exsikkator liefert es ein salzsaures Salz, das in farblosen Wärzchen kristallisiert. Kocht man das m-Amino-o-oxybenzylbenzoylamin mit konz. Salzsäure einige Stunden unter Rückfluſs, so spaltet es Benzoesäure ab. Diese wird abfiltriert und der Rest der verd., sauren Fl. durch Extraktion mit Ä. entzogen. Dunstet man dann die salzsaure Lsg. vorsichtig ein, so hinterbleibt das *Dichlorhydrat des m-Amino-o-oxybenzylamins*. Die Abspaltung der Benzoesäure kann auch schon vor dem Entzinnen erfolgen. Das Dichlorhydrat des m-Amino-o-oxybenzylamins ist in W. sll., in A. ll. Man reinigt es, indem man Salzsäuregas in die gekühlte, wss. Lsg. einleitet, wobei es sich in farblosen Nädelchen abscheidet. Auf Zusatz von kohlensauren oder ätzenden Alkalien oder Ammoniak wird die wss. Lsg. allmählich dunkelbraun gefärbt, u. es finden flockige Abscheidungen statt; mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Aus Goldchloridlsg. wird ebenfalls unter Violettfärbung Gold abgeschieden. Fügt man zu der ammoniakalisch gemachten Salzlsg. TOLLENSsche Silberlsg., so fällt Silber aus. Mit Platinchlorid fällt aus der Salzlsg. ein wl. *Platindoppelsalz* in feinen, gelben Nädelchen aus, auch liefert das m-Amino-o-oxybenzylamin ein *Zinndoppelsalz*, welches in prismatischen Nädelchen kristallisiert.

Kl. 12q. Nr. 167698 vom 25/11. 1903. [8/2. 1906].

A. Wohl u. **O. Blank**, Langfuhr b. Danzig bezw. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin*. Die bekannte Darst. des Phenylglycins aus Anilin und Chloressigsäure, die bisher keine befriedigende Ausbeute ergab, verläuft nun sehr glatt, wenn man die *Erdalkalisalze der Chloressigsäure* anwendet und aufserdem dafür sorgt, dafs die abgespaltene Salzsäure sofort durch weiteres Alkali oder Erdalkali gebunden wird, so dafs bei der Rk. nicht das leicht veränderliche Anilinsalz der Anilinoessigsäure, sondern direkt ein Alkali- oder Erdalkalisalz der letzteren entsteht. Am besten verläuft die Umsetzung mit dem Kalksalz der Chloressigsäure unter allmählichem oder einmaligem Zugeben eines weiteren Äquivalents Kalk; da dieses im Reaktionsgemisch swl. ist, findet unter diesen Bedingungen so gut wie

gar keine B. von *Glykolsäure* statt. Statt des Kalks können auch Magnesia auch Zinkoxyd oder Bleioxyd etc. verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 167699 vom 8/11. 1904. [1/2. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren *Darstellung von α,β-Nitromethoxyanthrachinonen.* Aus dem bei Nitrieren von Anthrachinon in Lsg. von konz. Schwefelsäure erhaltenen Rohdinitroanthrachinon folgende Isomeren nebst ihren Dimethyläthern dargestellt. *1,5-Dinitroanthrachinon*, gelbliche Nadeln aus Nitrobenzol, F. über 330°; *1,6-Dinitroanthrachinon*, gelblichgefärbte Nadeln aus Eg., F. 256°; *1,7-Dinitroanthrachinon*, schwach Blättchen aus Essigsäureanhydrid, F. 293°; *1,8-Dinitroanthrachinon*, tiefgelbe Prismen aus Essigsäureanhydrid, F. 312°; *2,6-Dinitroanthrachinon*, gelbliche Blättchen aus Nitrobenzol, F. über 330°; *2,7-Dinitroanthrachinon*, wenig gefärbte Nadeln aus Eg., F. 262°. — *1,5-Dimethoxyanthrachinon*, gelbe Nadeln aus F. 236°, Lsg. in H_2SO_4 rhodaminrot; *1,6-Dimethoxyanthrachinon*, gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 185°, Lsg. in H_2SO_4 kirschrot; *1,7-Dimethoxyanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 191°, Lsg. in H_2SO_4 braunrot; *1,8-Dimethoxyanthrachinon*, orangegelbe Tafeln aus Bzl., F. 219°, Lsg. in H_2SO_4 safraninrot; *2,6-Dimethoxyanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 250°, Lsg. in H_2SO_4 orangerot; *2,7-Dimethoxyanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 209°, Lsg. in H_2SO_4 blaurot.

Während nun die α,α-Derivate schwer von Alkalimethylat angegriffen, dann sofort in die Dimethyläther übergeführt werden, gelingt es bei den Dinitroanthrachinonen sehr leicht, bei Anwendung der für eine Nitrogruppe berechneten Mengen Alkalimethylat, nur eine Nitrogruppe auszutauschen, und reagiert nur die in β-Stellung befindliche Nitrogruppe, so dafs es danach gelingt, *heteronukleare α,β-Nitromethoxyanthrachinone* darzustellen. Dieselben unterscheiden sich von den Dinitroanthrachinonen dadurch, dafs sie sich in konz. Schwefelsäure leicht mit orangegelber Farbe l., während jene sehr schwer und fast nicht l. sind; von den Dimethoxyanthrachinonen unterscheiden sie sich durch ihre Reduzierbarkeit. Die neuen Körper haben grofses Kristallisationsvermögen, sind schwach gelb gefärbt, die Reduktionsprodd. dagegen orange. Die Äther lassen sich verseifen, sind aber sehr viel beständiger als die α-Äther. Das aus dem Dinitroanthrachinon durch Kochen mit Natriummethylat und Methylalkohol am Rückflufskühler erhaltene *1,6-Nitromethoxyanthrachinon* ist in Methylalkohol wl. und scheidet sich daher als wenig gefärbtes Kristallpulver aus. Durch Einengen des Filtrationsrückstandes aus sd. Bzl. wird es in gelben, glänzenden Blättchen vom F. 268°, erhalten. Diese l. sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe auf. In verteiltem Zustande l. sie sich in wss. Schwefelnatriumlsg. mit schwach blauer Farbe, beim Erwärmen scheidet sich das *1-Amino-6-methoxyanthrachinon* als rotbrauner gelber Nd. ab. Es kristallisiert aus Bzl. in orangefarbenen Nadeln. Beim Erhitzen der Lsg. des Körpers in Schwefelsäure von 60° Bé. auf ungefähr 150° tritt Verseifung des Ä. ein. Das Aminooxyanthrachinon l. sich in verd. Kalilauge rotbraun, das Kaliumsalz kristallisiert aus der konz. Lsg. in Blättchen. Das Nitrooxyanthrachinon wird aus dem Methyläther durch Verseifung dieser Verb. z. B. mit Schwefelsäure in Eg.-Lsg. erhalten. Es kristallisiert aus Essigsäure und löst sich in Alkalien mit schwach roter Farbe. In gleicher Weise wird das *1,7-Nitromethoxyanthrachinon* dargestellt. Auch dieser Körper scheidet sich als wenig gefärbtes Kristallpulver aus der Reaktionsflüssigkeit ab. Er kristallisiert aus Bzl. in schwach gefärbten Nadeln F. 238°, die sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe l. Von Schwefelnatriumlsg. wird der Nitrokörper mit grüner Farbe aufgenommen. Beim Erwärmen scheidet sich das Aminoprodukt als orangeroter Nd. ab, der sich in h. Essigsäure leicht löst. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten

ziegelrote flache Nadeln ab. Das *1-Nitro-7-oxyanthrachinon* wird aus dem Ä. durch Erhitzen mit Salzsäure und Eg. gewonnen. Es kristallisiert in schwach gelb gefärbten Nadeln aus, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Durch Reduktion wird das betreffende Aminooxyanthrachinon erhalten. Es kristallisiert aus Essigsäure oder A. in ziegelroten Schuppen. Das Chlorhydrat kristallisiert aus Salzsäure in gelblichen Nadeln. Die Alkalisalze sind in W. mit orangegelber Farbe löslich.

Kl. 12q. Nr. 167743 vom 19/8. 1904. [6/2. 1906].

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von p-Mono- und p-Dichloranthrarufin.* Während es nach Pat. 127699 (vergl. C. **1902**. I. 338) nur in Lsg. von Eg. gelingt, Chlor auf Anthrarufin zur Einw. zu bringen, reagiert das Chlor in wässeriger Suspension glatt auf Anthrarufin bei Anwendung höherer, erheblich über 100° liegenden Temperaturen unter B. der p-Chlorderivate. Mit steigender Temperatur steigt die Chlorierungsfähigkeit. Bei 110° wird z. B. 1,4% Chlor, bei 115° 2,4% Chlor, bei 120° 4,4% Chlor aufgenommen. Bei etwa 140° gelangt man nun, je nach der angewendeten Menge Chlor, entweder zu dem *p-Mono-* oder zu dem *p-Dichloranthrarufin*. Man erreicht diese Temperaturerhöhung dadurch, daſs man zu der wässerigen Suspension des Anthrarufins so viel Schwefelsäure gibt, bis der Kp. auf 140° gestiegen ist. Das neue Verf. besteht demnach darin, daſs man Chlor am besten in Form von Chlorat auf in sd., verd. Schwefelsäure vom Kp. 140° suspendiertes Anthrarufin in molekularen Mengen einwirken läſst. Das reine *p-Monochloranthrarufin* ist zwl. in A., in sd. Eg. ll. Konz. Schwefelsäure l. die Substanz mit schön roter Farbe mit nur geringer Fluoreszenz. — Das *p-Dichloranthrarufin* ist dem p-Monochloranthrarufin sehr ähnlich, l. sich aber in rauchender Schwefelsäure mit intensiver blauer Farbe, wogegen das p-Monochlorderivat sich unter diesen Umständen mit rötlichblauer Farbe löst. Beim Kondensieren mit aromatischen Aminen erhält man auch aus diesen Chlorderivaten schöne reine blaue Farbstoffe.

Kl. 82a. Nr. 166742 vom 30/10. 1904. [6/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Entwässerung oder Entsäftung mineralischer, pflanzlicher und tierischer Stoffe mittels Elektrosmose.* Die in der Patentschr. 163549 (vgl. C. **1905**. II. 1705) erläuterte ununterbrochene Entwässerung mittels Elektrosmose kann nun auch derart ausgeführt werden, daſs das zu entwässernde Gut durch endlose Bänder aus nicht leitendem, durchlässigem Stoffe zwischen den Elektroden gleichmäſsig oder periodisch hindurchgeführt wird, während die Elektroden feststehend, bezw. dem Förderband periodisch genähert und von ihm entfernt werden.

Kl. 89c. Nr. 167331 vom 4/11. 1904. [19/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 164396 vom 30/12. 1903; vgl. C. **1905**. II. 1706.)

H. R. Langen, Köln a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus abgepreſsten Rübenschnitzeln.* Das Verf. wird nun dahin verbessert, daſs die benutzten *Zuckersäfte* (*Abläufe*) neutralisiert oder schwach angesäuert werden, ehe sie mit den Preſsrückständen vermaischt werden. Hierdurch wird vermieden, daſs das freie Alkali der Abläufe färbende, organische Nichtzuckerstoffe aus den Rückständen auslaugt. Am besten eignet sich Kohlensäure, schweflige S. oder Phosphorsäure als Neutralisierungsmittel. Vor dem Neutralisieren werden die Abläufe vorteilhaft verdünnt.

Kl. 89d. Nr. 167050 vom 18/3. 1903. [18/1. 1906].

Meinardus Wilhelmus Verwer, Sneek, Holl., *Vorrichtung zur Gewinnung*

Zur Gewinnung gleichmäfsig ausgebildeter Kristalle läfst man nun innerhalb des die kristallisierende (Zucker-) Lsg. enthaltenden Behälters eine Welle, an welcher in geeigneter Weise Kristallisationsfäden, -stäbe oder dergl. angeordnet sind, rotieren, wodurch die Höhenlage der angesetzten Kristalle in der Lsg. ununterbrochen oder zeitweise verändert wird. Der Behälter wird natürlich so weit mit der Zuckerlsg. gefüllt, dafs kein Teil des Kristallisationsgestells aus derselben herausragt.

Bibliographie.

Jahn, H., Grundrifs der Elektrochemie. 2., umgearbeitete Auflage. Wien 1905. gr. 8. XII u. 549 SS. mit 5 Figuren. Mark 17,20.

Leffmann, H., and **Beam, W.**, Selects Methods in Food-Analysis. 2. edition, revised and enlarged. Philadelphia 1905. roy. 8.

Martin, G., Researches on the Affinities of the Elements etc. and on the Causes of the Chemical Similarity or Dissimilarity of Elements and Compounds. London 1905. roy. 8. 300 pg. with 1 large plate, 14 tables and 3 appendices. cloth. Mark 16,50.

Meyer, G. F., Zur Geschichte der Zuckerfabrikation. (25 Jahre ohne Knochenkohle.) Braunschweig 1905. 8. 124 SS. mit Abbildungen. Mark 4.

Mückenberger, R., Handbuch der Chemischen Industrie der Aufsereuropäischen Länder. 3. Ausgabe (1905). Berlin 1905. Lex. 8. X u. 856 SS. Leinenband. Mark 30.

Müller, E., und **Haussner, A.**, Die Herstellung und Prüfung des Papiers. Berlin 1905. gr. 8. 434 SS. mit 1 Tafel und 182 Figuren. Mark 14.

Neimann, W., Grundrifs der Chemie, für Studierende bearbeitet. Berlin 1905. 8. XX u. 401 SS. Mark 7.

Roscoe, H. E., and **Schorlemmer, C.**, Treatise on Chemistry. Volume I: The nonmetallic Elements. New edition, completely revised by H. E. Roscoe, assisted by **H. G. Colman** and **A. Haiden**. London 1905. 8. 206 pg. with 217 figures. cloth. Mark 21.

Rutherford, E., Radio-Activity. Cambridge 1905. 8. cloth. Mark 10,80.

Schollmeyer, G., Dunkle Strahlen. Gemeinverständliche Einführung in das Gebiet der neueren Strahlenforschung (Kathoden-, Kanal-, Röntgen-, Becquerel- und N-Strahlen), mit besonderer Berücksichtigung des Radiums. Neuwied 1905. gr. 8. 72 SS. mit 19 Abbildungen. Mark 1,50.

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. 76. Versammlung zu Breslau, 18.—24. September 1904. Herausgegeben von **A. Wangerin**. Teil II: Abteilungssitzungen (1. Naturwissenschaftliche, 2. Medizinische Abteilungen). Leipzig 1905. gr. 8. 298 u. 815 SS. mit 14 Figuren. Mark 18.

Die jetzt vollständigen Verhandlungen der 76. Versammlung, 2 Teile, 248 u. 913 SS. mit 24 Figuren. Mark 22.

Wilson, F. K. L., and **Hedley, G. W.**, Elementary Chemistry. Progressive lessons in experiment and theory. Part I. Oxford 1905. 8. cloth. Mark 3,50.

Zsigmondy, R., Zur Erkenntnis der Kolloide. Über irreversible Hydrosole und Ultramikroskopie. Jena 1905. gr. 8. VI und 186 SS. mit 4 Tafeln u. 6 Figuren. Mark 4.

Schlufs der Redaktion: den 5. März 1906.

Meigen, W. 1008.
Merck, E. 1068.
Messel, R. 1058.
Millar, E. T. 1055.
Mohr, E. 1011.
Moissan, H. 992.
Moreau, G. 988.
Münts, A. 1042.
Neilson, C. H. 989.
Nettel, R. 1016.
Neumann, F. 1049.
Neville, A. 1018.
Niementowski, St. v. 1012.
Noelting, E. 1024.
Nottebohm, E. 1008.
Oechsner de Coninck 991.
Omelianski, W. 1034.
Orchardson, J. Q. 1023.
Otto, R. 1040.
Packard, W. H. 1032.
Paessler, J. 1064.
Pasternack, R. 1055.
Perotti, R. 1037.
Peter, A. 1035.
Petry, E. 1032.
Pfüger, E. 1033.
Pickard, R. H. 1018.
Pinnow, J. 1052.
Quanjer, H. M. 1038.
Raschig, F. 1046. 1048.
Raudnitz, R. W. 1038.
Reckleben, H. 1049. 1050.
Reed, H. C. 987.
Reijst, J. J. 1061.
Reinders, W. 996.
Riedel, J. D. 1067.
Roederer 994.
Rogers, A. 1063.
Rohland, P. 1058.
Rosanoff, M. A. 1003.
Russe, F. W. 1008. 1009.
Samel, O. 1019.
Sautermeister, C. 1026.
Schenk, C. 1028.
Scheuer, O. 1044.
Schlegel 987.
Schmidlin, J. 1022.
Schmidt, R. 1020.
Schneebeli, M. 1035.
Schulze, E. 1042.
Seits, W. 1033.
Seligman, R. 986.
Semmler, F. W. 1021.
Sisson, H. A. 1004.
Slator, A. 1034.
Smith, N. 1004.
Stanĕk, V. 1042. 1054.
Stein, A. 1012.
Stobbe, H. 1016. 1017.
Stoklasa, J. 1036.
Sudborough, J. J. 1016.
Süfs, P. 1039.
Sullivan, M. X. 1033.
Szaboky, J. 1038.
Tafel, W. 1057.
Tambor, J. 1028.
Tangl, F. 1043.
Teyxeira, G. 1056.
Thamm, R. 1040.
Tollens, B. 1030.
Trnka, J. 1036.
Trotman, S. R. 1063.
Tschelinzew, W. 998.
Ulander, A. 1030.
Ullmann, F. 1012.
Urban, J. 1042.
Vageler, P. 1042.
Van Dijk, G. 995.
Van Itallie, L. 1032. 1056.
Vaubel, W. 1044.
Velardi, G. 1030.
Verein für chem. Industrie 1065.
Verwer, M. W. 1071.
Villiers, A. 986.
Vítek, E. 1036.
Vogtherr, M. 1055.
Vürtheim, A. 1038.
Wagstaffe, E. A. 1059.
Wallis, T. E. 1053.
Warmbold, H. 1041.
Weber, H. 1045.
Wedekind, E. & Co. 1071.
Wegscheider, R. 993.
Weigand, F. 996.
Weilinger, K. 1020.
Weiser, St. 1043.
Weizmann, Ch. 1023.
Wells, R. C. 1053.
Wherry, W. B. 1037.
Wildermann, M. 987.
Wintaler, F. 1058.
Wohl, A. 1069.
Wolf, B. 1005.
Wolfrum, L. 1052.
Wood, J. T. 1035.
Wortmann, W. 1024.
Young, G. 1027.
Zaitschek, A. 1043. 1044.
Zortman, J. H. 1018.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 12. März 1906.

6b. F. 19147. **Reindiastase**, Verfahren zur technischen Herstellung von —. Dr. Sigmund Fränkel, Strassburg i. E. 1/8. 1904.

8i. S. 20551. **Natriumsuperoxyd enthaltende Mischungen** —, leicht bantierbare. Dr. Leopold Sarason, Hirschgarten b. Berlin 16/1. 1905.

12i. D. 15510. **Halogensauerstoffsalze**, Verfahren zur Darstellung von — durch Elektrolyse von Halogenverbindungen. Deutsche Solvay-Werke, Akt.-Ges., Bernburg. 10/1. 1905.

12i. P. 16170. **Schwefel**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Schwefelwasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen. Chemische Fabrik Rhenania u. Fritz Projahn, Stolberg b. Aachen 11/6. 1904.

12p. F. 20192. **C C = Dialkylbarbitursäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12/5. 1905.

12p. H. 36444. **3-Alkyl- und 1,3-Dialkyl-4-amino-2,6-Dioxypirimidine**, Verfahren zur Darstellung von —; Zusatz z. Anm. H. 35512. Dr. Paul Höring, Berlin. 6/11. 1905.

18b. N. 7717. **Roheisen**, Verfahren zum ununterbrochenen Vorfrischen von flüssigem — durch oxydisches Eisenerz im Schachtofen. Jean Baptiste Nau, New York. 6/3. 1905.

22a. O. 4454. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden —. Zus. zum Patent 157495. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. 12/2. 1904.

40a. C. 12851. **Zink**, Verfahren zur Gewinnung von — aus zinkalikathaltigen Zinkerzen durch Auslaugung mit Zinksalzlösungen. Alfred Valentine Cunnington, Winnington, Engl. 27/6. 1904.

85a. L. 20267. **Sterilisierapparat für Flüssigkeiten, insbesondere für Trinkwasser.** Dr. F. Lutze u. Heinrich Grabert, Berlin. 12/11. 1904.

Klasse: 15. März 1906.

4g. F. 20826. **Vergasungsbrenner für flüssige Brennstoffe.** Fa. Alex. Friedmann u. Richard Knoller, Wien. 16/6. 1905.

12h. S. 20874. **Elektroden**, Herstellung von — für elektrolytische Zwecke; Zus. z. Anm. S. 20176. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 6/12. 1904.

12o. H. 33174. **Bleiacetate**, Verfahren zur Herstellung von — aus Blei, Essigsäure u. Luft. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. u. Dr. Adolf Wultze, Charlottenburg. 11/6. 1904.

12q. B. 40884. **1,4-Dioxynaphtalin**, Verfahren zur Darstellung v. Monoalkylestern des —. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 8/9. 1905.

12q. F. 19744. **Aminoalkohole**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26/1. 1905.

12q. F. 19745. **Diaminoalkylester**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26/1. 1905.

12q. G. 20978. **Arylanthranilsäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Frl. Dr. Irma Goldberg, Genf und Dr. Fritz Ullmann, Charlottenburg. 20/2. 1905.

18b. Sch. 22860. **Kesselwasser**, Vorrichtung zu chemischen Untersuchung des — eines im Betriebe befindlichen Kessels. August Schmitz, Aachen-B. 8/11. 1904.

18a. G. 18221. **Eisenschwamm**, Verfahren und Schachtofen zur Erzeugung von — durch mittelbare, mittels Verbrennung eines Gemisches von Gas und Luft bewirkte Erhitzung eines Gemenges von Eisenerz und Kohle. Gustaf Gröndal, Djurholm, Schweden. 31/8. 1903.

53e. H. 34595. **Trockenmilch**, Verfahren zur Herstellung emulgierbarer —. James Robinson Hatmaker, Paris. 27/1. 1906.

gab ist soeben erschienen und kann durch alle Buchhandlungen bezogen werden.

Weinschenk, Dr. Ernst, a. o. Professor der Petrographie an der Universität München, **Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops.** Mit 135 Textfiguren. **Zweite, umgearbeitete und vermehrte Auflage.** 8° (VIII u. 148) M. 4.—; geb. in Leinwand M. 4.50.

Das Buch soll nicht nur für Mineralogen und Petrographen ein brauchbarer Ratgeber werden, sondern es soll durch die einfache Darstellungsweise, welche von zahlreichen klaren Illustrationen unterstützt wird, den Gebrauch des Instruments in immer weitere Kreise tragen, welche demselben heute noch ablehnend gegenüberstehen. Können doch Techniker aller Art, in erster Linie die Chemiker, durch einfache Beobachtungen im Polarisationsmikroskop sich manche Arbeit und manche unangenehme Täuschung ersparen.

500 Mark

zahlen wir
für ein Verfahren Fleischextrakt im Grossbetrieb zu entsalzen, ohne dass Farbe, Geruch und Geschmack des Extrakts sich verändert.
Proben von scharf gesalzenem Extrakt stehen zur Verfügung. Off. an **Pozsonyi & Berger, Berlin S.W. 12** unter **J. H. 6335.**

Platin-Ankauf.

Platinabfälle, Crapons u. s. w.
Gr. M. 2,50, sofortige Kasse.
H. Mittrup,
[94] **Düsseldorf,** Kaiser Wilhelmstr. 27.

Apotheker-Chemiker

Lohnend. Unternehmen bietet sich durch Übernahme einer seit 11 Jahren bestehend. **gutgeh. Drogerie,** prächtiger neuer Besitz in Stadt Hessens, der wegen Todesfall **verkauft** werden muss, mit dazu geh. grossem **Bauterrain,** das sich nebenbei für Anlage ein. **pharmaz. Spezialit.-Fabrik** oder auch Ölfarbenfabrik etc. sehr eignet, mit kleiner Anzahlung sofort **zu verkaufen.** Off. unter **A. 61105 b** an **Haasenstein & Vogler, A.-G., Mannheim.**

[4

R. Friedländer & Sohn in Berlin N. W. 6, Karlstr.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten

Hagemann:
Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis M 1.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis M 0.

Ueber Wärme- und Volumänderungen bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis M 0.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Science

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

Nr. 13. 1906. Bd. 1.
S. 1073—1128. 28. März.

Chemisches Central-Blatt.

CAMBRIDGE MASS

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. E. ABDERHALDEN in Berlin. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Steglitz. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. F. HAHN in Berlin. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. J. HELLE in Charlottenburg. — Dr. K. HENLE in New York. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Erkner b/Berlin. — Dr. R. LEIMBACH in Karlsruhe. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. F. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. C. NEUBERG in Berlin. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr P. RONA in Berlin. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Geh. Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. O. SACKUR in Breslau. — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Biebrich a. Rh. — Dr. R. WOY in Breslau. — Dr. J. VON ZAWIDZKI in Riga.

Kommissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

77. Jahrgang (5. Folge. 10. Jahrgang) 1906. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 32 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Burkheiser (K.) u. Christie (G.), Einleiten v. Gasen unt. gleichzeitig. Umrühren 1073.
Mofsler (G.), Verschlufs v. Titrations-Fl. 1073.
Wolsiffer (J.), Pulvermischdose 1074.
Given (A.), Konstantes Temperaturbad 1074.
Biltz (H.), App. z. Entw. v. H_2S etc. 1074.
Mond (R. L.) u. Wildermann (M.), Verbess. Chronograph 1074.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Liesegang (R. E.), Scheinbar chem. Fernwrkg. 1074.
Batschinski (A.), Zustandsgleichung für den orthometrisch. Zustand 1074. — Zustandsgleichung f. Isopentan 1075.
Einstein (A.), Best. d. Moleküldimensionen 1075.
Sonstadt (E.), Anziehungskraft v. Kristallen auf gleiche Moleküle in gesätt. Lgg. 1075.
Miers (H. A.) u. Isaac (F.), Brechungsexponenten von kristallisierend. Lgg. 1075.
Hartley (H.), Spontane Kristallisation einer übersättigten Lsg. 1076.
Lehmann (O.), Homöotropie u. Zwillingsbildung bei fliefsend-weichen Kristallen 1076.
Tammann (G.), Natur der fl. Kristalle 1076.
Herweg (J.), Ionisation durch Röntgen- u. Kathodenstrahlen 1076.
Kaufmann (W.), Konstitut. d. Elektrons 1077.
Hahn (A. u. R.), Gasdruckmessung 1077.
Sheppard (S. E.), Theorie der alkal. Entw. u. Affinitäten reduzierend. Stoffe 1077.
Broca (A.) u. Turchini, Dauer der Entladung in einer Crookesschen Röhre 1078.
Füchtbauer (Ch.), Von Kanalstrahlen erzeugte Sekundärstrahlung u. eine Reflexion der Kanalstrahlen 1078.
Pollak (J.), Potentialmessungen im Quecksilberlichtbogen 1078.
Walden (P.), Zusammenhang zwisch. Molekulargröfse u. Drehungsvermögen 1079.
Gaiffe, Messung d. X-Strahlen, die in einer gegebenen Zeit ausgesandt werden 1079.
Geitel (H.), Spontane Ionisierung der Luft und and. Gase 1080.

Anorganische Chemie.

Hesehus (N. A.), Lichtempfindlichkeit des Selens 1080.
Bernini (A.), Spez. Wärme u. die latente Schmelzwärme des K u. Na 1081.

Wallerant (F.), Polymorphismus und Isomorphismus der Alkalinitrate 1081.
Stibing (L.), Mischkristalle v. K_2SO_4 u. K_2CrO_4 1081.
Rosenberg (J. O.), Nitrososchwefeleisenverbb. u. ihr Verhalten zu d. Nitroprussiden 1081.
Hinrichs (G. D.), Best. des absol. At.-Gew. von Bismut 1083.
Guye (Ph. A.), At.-Gew. des Stickstoffs 1084.
Ewers (P.), Von Polonium und Radiotellur ausgesandte Strahlungen 1084.
Tommasi (D.), Elektrolyt. Darst. v. schwammigem Zinn 1084.
Chilesotti (A.), Elektrolyt. Reduktion der Molybdänsäure in saurer Lsg. 1084.
Gutbier (A.) und Krell (A.), Derivv. des Palladosammins 1085.
Friedrich (K.), System Kupfer u. Arsen 1086.
Friedrich (K.) u. Leroux (A.), Blei und Schwefel 1086.

Organische Chemie.

Brown (J. C.), Krit. Tempp. u. der Wert $\frac{M \cdot L}{\theta}$ für einige Kohlenstoffverbb. 1087.
Cousin (H.), Fettsäuren des Gehirnlecithins 1087.
Ischidzu (R.) u. Inouye (T.), Zers. des Urotropins 1087.
Goldschmidt (H.) u. Sunde (E.), Esterbildung 1088.
François (M.), Darst. des Acetamids 1089.
Klason (P.) und Carlson (T.), Thioglykolsäure 1089. — Best. von organ. Sulfhydraten und Thiosäuren 1090.
Barlow (P. S.), Osmotischer Druck von Zuckerlsgg. in Mischungen von A. u. W. 1091.
Barendrecht (H. P.), Enzymwirkung 1091.
Chadwick (S.), Ramsbottom (J. Ed.) und Chapman (D. L.), Wrkg. v. ultravioletten Licht auf feuchte u. trockne CO_2 1091.
Comanducci (E.), Löslichkeit der Harnsäure in Kieselsäure, in Natriummetasilikat u. in destilliertem W. 1091.
Mohr (E.), Hofmannsche Rk. Einw. von k., verd. Alkali- und Erdalkalilaugen auf Phenylisocyanat 1091.
Schmidt (O.), Sulfurierg. d. Thioanilins 1092.
Evans (W. L.), Verhalten von Benzolcarbinoyl gegen Alkalien u. oxydierende Agenzien 1092.
Rudolph (Chr.), Darst. von Salicylsäure aus o-Kresol und Herst. von Aurin 1095.
Gaubert (P.), Künstliche Färbung der Phtalsäurekristalle 1095.
Moureu (Ch.) u. Lazennec (I.), Kondensat. der Acetylennitrile mit den Phenolen. Synthese der β-substituierten β-Oxyphenylakrylsäurenitrile 1095.
Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Synthesen von tertiären Alkoholen, ausgehend von p-Methylcyklohexan 1096.
Rochussen (F.), Terpene und äth. Öle 1096.
Kauffmann (H.) u. Grombach (A.), Fluorogene Gruppen. Theorie d. Partialvalenz. 1096.
Goldschmiedt (G.), Einfluß v. Alkoxygrupp. auf d. Reaktionsfähigkeit α-ständig. Halogenatome in arom. Verbb. 1098.
Schimetschek (L.) u. Goldschmi... Kondensation von Diphenylamin... trobenzaldehyd, p-Oxybenzaldeh...
Lagodzinski (K.), Anilinverbb. d... chinons u. ein Oxyanthrachinon...
Hesse (O.), Flechten u. ihre Bestan...
Blaise (E. E.) u. Gault (H.)... der Pyranreihe 1105.
Peratoner (A.), γ-Oxypyron u. De...
Peratoner (A.) u. Palazzo (F.)... stitution der Komensäure 11...
Peratoner (A.) u. Spallino (S.)... äther der Pyromekonsäure 11...
Peratoner (A.) u. Castellana... stitution der Oxykomensäure 11...
Peratoner (A.) u. Tamburelli (A.)... stitution des Maltols 1106. — Pyromekonsäure und Maltol 11...

Physiologische Chemie.

Sack (J.), Unters. des Wachses aus ... von Jatropha curcas 1106. — Fe... Palmfrüchten von Surinam 11... — v. Mangrove, Manbarklak etc. ... haltige Prodd. 1106.
Boorsma (W. G.), Bestandteile ... ländisch-indischen Fruchtarte...
Patein (G.), Gegenwart von Gl... Hydroceleflüssigkeit 1107.
Schoepp (R.), Größte im Magen ... schenleiche gefundene Menge ...
Euler (H. u. A.), Enzymologische Sc...
Beitzke (H.) u. Neuberg (C.)... 1107.
Bergman (P.), Digestion der Pfl... 1108.
Tagliarini (A.), Veronal 1108.

Pharmazeutische Chemie.

Flury (F.), Pharmazeutische Ch...
Mai (C.), Pharmaz.-chem. Präpa...
Kochs (J.), Neue Arzneimittel 1...
Strickrodt (A.), Formaldehyd 1...
Gössling (W.), Formaldehyd in ... mittelsynthese 1110.
Gallois (Ch.), Verfälschung des ... 1110.
Marsden (P. H.), Duodenalinspe...
Siboni (G.), Eisenphosphate 11...
Mannich (C.), Mit p-Chloracetan... Phenacetin 1110.
McCutcheon (A.), Unverträglichkeit... momentinktur: a) mit Alkaloid... Wismutmischungen, c) mit Na...
Cowie (W. B.) u. Dickson (W.... gehalt an Asche u. ihre Zus. ... Iridin, Leptandrin u. Podophyll...
Hill (J. R.), Strychninmischung 1...

Mineralogische und geologische Ch...

Osmond (F.) u. Cartaud (G.), ... Schlagfiguren auf Metallen 11...
Van't Hoff (J. H.), Farup (P. ...: Anhydrit, Syngenit, Glauberit ... bei 83° und das Entstehen von ... und Tachhydrit 1112.

Chemisches Central-Blatt.

1906 Band I. Nr. 13. 28. März.

HARVARD COLLEGE LIBRARY APR 11 1906 CAMBRIDGE, MASS.

Apparate.

K. Burkheiser u. G. Christie, *Einfache Vorrichtung zum Einleiten von Gasen unter gleichzeitigem Umrühren der Reaktionsmassen durch eine Turbine* (Fig. 32). Glasröhre *a* (7—8 mm stark) ist als *Rührer* ausgebildet, durch Gummistopfen fest mit Seilscheibe *e* verbunden und auf Glasröhre *f* (von wenig gröfserem Durchmesser als *a*) gelagert. Fest mit *a* ist Stopfen *c* verbunden, über ihn ist Rohr *b* geschoben; *a* ragt 3 cm über *c* hinauf, Gaszuleitungsrohr *g* endigt 2—3 mm entfernt von der oberen Stopfenfläche. Ist alles centrisch festgeklemmt, so gieſst man Hg 2 cm hoch in *b*. Gummistopfen *h* trägt zwecks Austritt von Gasen eine zweite Bohrung. Soll das Gas unter stärkerem Druck eingeleitet werden, so muſs *b* länger u. der Stand des Hg entsprechend höher sein, und *a* muſs weiter über *c* hinausragen, damit beim Nachlassen des Gasdruckes nicht Hg in die Reaktionsmasse einflieſst. Soll der Kolbeninhalt gleichzeitig zum Sieden erhitzt werden, so verwendet man einen SCHWICKERATHschen Kolben. — Empfehlenswert ist diese Einrichtung auch dann, wenn sich beim Einleiten des Gases feste Prodd. abscheiden. Der feste Körper wird durch die Centrifugalkraft nach auſsen geschleudert und verstopft das Zuleitungsrohr nicht. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 1. 158. 15/12. 1905. Aachen. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

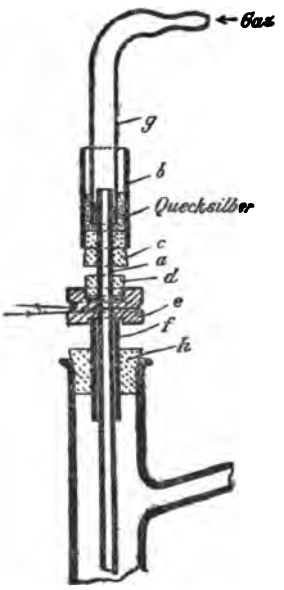


Fig. 32.

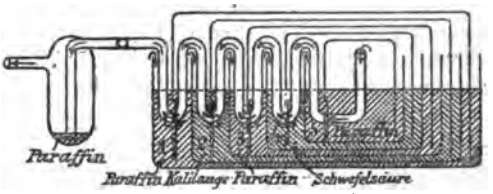


Fig. 33.

Gustav Moſsler, *Eine Vorrichtung zum Verschlusse von Titrationsflüssigkeiten.* Um die in einem aufgestellten Titrationsapp. enthaltenen Titrationsfll. auf einem konstanten Wert zu erhalten und den Zutritt wasserdampf- und CO_2-haltiger Luft zu den eingestellten Lsgg. zu verhindern, hat Vf. ein System von Waschflaschen in einer einzigen kompendiösen Vorrichtung (Fig. 33) vereinigt und auf eine relativ geringe Höhe der Absperrfl. zur Vermeidung eines zu grofsen Druckes Rücksicht

Die Anordnung des App. ist aus der Figur zu ersehen. Es sind fünf ineinander gestellte flache Glasschalen, welche der Reihe nach nach innen mit Paraffin, KOH, Paraffin, H_2SO_4 und Paraffin zum Teil gefüllt sind. In diesen Schalen stehen mit dem Boden nach oben fünf kleinere Schalen, die am Rande eine Aussparung haben, so daſs ein Schlangenrohr angebracht werden kann, in welchem die Luft erst alle Sperrfil. passieren muſs, um durch Verteilerrohr und Tropfenzähler zu den Flaschen mit den Titrationsfil. zu gelangen; es sind so viel Tropfenzähler angebracht, als mit dem einen App. Flaschen versorgt werden sollen. — Zu beziehen von Rud. Siebert, Wien. (Z. Österr. Apoth.-V. **44**. 29—30. 13/1.) Bloch.

J. Wolsiffer, *Pulvermischdose.* Gut schlieſsende Aluminiumdose, in der die Mischung zusammengesetzter Pulver mittels rollender Stahlkugeln durch kreisende Handbewegungen erzielt wird. Gesetzlich geschützt. (Apoth.-Ztg. **21**. 169. 3/3.; Pharm. Zeitung **51**. 226. 10/3. Neustadt a. Haardt.) Bloch.

A. Given, *Ein konstantes Temperaturbad für niedrige Temperaturen.* Der App. dient dazu, Pyknometer etc. auf eine bestimmte konstante Temperatur (15,6, bezw. 20°) zu bringen. Er besteht aus einem doppelwandigen, zwischen den Wänden mit Asbest isoliertem, mit W. gefülltem Gefäſs, das durch einen eingehängten Eiskasten gekühlt und zugleich durch einen Bunsenbrenner geheizt wird. Die Einstellung des Brenners erfolgt durch einen mit Methylalkohol gefüllten Regulator. Letzterer, sowie die konstant zu haltenden Pyknometer stehen auf einem durchlochten Cu-Blech und befinden sich vollständig in der Fl., die durch einen Luftstrom durchgerührt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 1519—24. Dez. [12/10.] 1905. Bureau of Chem. Departm. of Agric.) Bloch.

Heinrich Biltz, *Apparat zum Entwickeln von Schwefelwasserstoff etc.* (Z. f. anal. Ch. **45**. 99—103. — C. **1905**. II. 589.) Bloch.

Robert Ludwig Mond und **Meyer Wildermann**, *Über einen neuen verbesserten Chronographen.* (Philos. Mag. [6] **11**. 393—402. März 1906. [Aug. 1905.] London. — C. **1906**. I. 630.) Bloch.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Raphael Ed. Liesegang, *Eine scheinbar chemische Fernwirkung.* Setzt man einen Tropfen $AgNO_3$-Lsg. auf eine erstarrte KBr-Gelatine, so diffundiert er allmählich unter B. von AgBr in die Gelatine. Erhöhung der $AgNO_3$-Konzentration erhöht die Geschwindigkeit, Erhöhung der KBr-Konzentration erniedrigt sie. Setzt man 2 Tropfen nebeneinander auf, so wachsen die AgBr-Massen häufig stärker aufeinander zu als nach den anderen Richtungen, weil die Gelatine in der Nähe an KBr verarmt (scheinbare chemische Fernwrkg.). Jeder der Diffusionskreise bedingt, daſs die KBr-Armut in der Verbindungslinie gröſser wird. Läſst man zugleich ein gefärbtes Ag-Salz (z. B. Bichromat) entstehen, so entstehen eigentümliche Verteilungen der beiden Farben (s. die Abbildungen im Original). Auch die Farbenverteilung erklärt sich leicht durch das Vorhandensein salzärmerer Zonen; das gleiche gilt für das Auftreten der bekannten rhythmischen Linien an den beeinfluſsten Stellen, bei Diffusionskreisen, welche diese an anderen Stellen nicht zeigen. (Ann. der Physik [4] **19**. 395—406. 8/2. 1906. [20/12. 1905.].) W. A. Roth-Berlin.

A. Batschinski, *Abhandlungen über Zustandsgleichung. I. Der orthometrische*

Zustand. Jede Isotherme schneidet in 2 Punkten $\left(\text{für } v = \infty \text{ u. für } \frac{\partial RT}{v-b} = \frac{a}{v}\right)$ die MARIOTTEsche Isotherme $pv = C$. Den der zweiten Bedingung entsprechenden Zustand nennt Vf. den *orthometrischen*, das zugehörige Volumen sei k. Die orthometrische D. $\left(\frac{1}{k}\right)$ ist eine lineare Temperaturfunktion, wie am Ä. nach Daten von AMAGAT gezeigt wird. Für andere Substanzen kann man die Werte für $\frac{1}{k}$ und den Temperaturkoeffizienten mit Hilfe des Gesetzes der korrespondierenden Zustände berechnen. (Ann. der Physik [4] **19**. 307—9. 8/2. 1906. [13/11. 1905.].)
W. A. ROTH-Berlin.

A. Batschinski, *Abhandlungen über Zustandsgleichung. II. Aufstellung der Gleichung für Isopentan.* Aus den Daten YOUNGs berechnet Vf. R zu 0,8575 und setzt $RT = 0{,}8575\ (t + 275{,}3)$. Die „orthometrische D." (s. vorsteh. Ref.) ist für Isopentan $\frac{1}{k} = 0{,}6605 - 0{,}000773\ A$. Eine von BRILLOUIN 1893 aufgestellte verallgemeinerte Form der VAN DER WAALSschen Isothermengleichung hält nicht Stich. Vf. stellt die Zustandsgleichung auf: $pv = RT - \frac{\left(A - \frac{B}{v}\right)\left(\frac{v}{k} - 1\right)}{v^2 - s}$, deren Konstanten berechnet werden. Die Gleichung wird an mehreren Isothermen geprüft. Es wird eine recht gute Übereinstimmung mit YOUNGs Daten gefunden. (Ann. der Physik [4] **19**. 310—32. 8/2. 1906. [Okt. 1905.] Moskau.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Einstein, *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen.* Vf. berechnet auf kurz nicht wiederzugebende Weise die Größe der Moleküle der gel. Stoffe in einer nicht dissociierten verd. Lsg. aus der inneren Reibung der Lsg. und aus der Diffusion des gel. Stoffes im Lösungsmittel. Er setzt voraus, daß das Volumen eines Moleküls des gel. Stoffes groß ist gegen das Volumen eines Moleküls des Lösungsmittels, daß die Molekeln Kugeln sind, und daß die D. der Lsg. gleich der einer Mischung von Lösungsmittel (W.) und festem gel. Stoff (Rohrzucker) ist. Vf. findet, daß 2×10^{23} wirkliche Moleküle in einem Grammmolekül Zucker enthalten sind, nach anderen Angaben berechnet er 4×10^{23}. (Ann. der Physik [4] **19**. 289—306. 8/2. [Januar.] Bern.) W. A. ROTH-Berlin.

Edward Sonstadt, *Die Anziehungskraft von Kristallen auf gleiche Moleküle in gesättigten Lösungen.* (Vgl. Proceedings Chem. Soc. **20**. 244; C. **1905**. I. 647.) Die Verss. wurden mit KCl, K_2SO_4, $B(OH)_3$, $H_2C_2O_4$, $CaSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$, $FeSO_4$, $Na_2B_4O_7$, KJO_3 und KBr ausgeführt und die Konzentrationsänderung nach Zusatz der Kristalle durch die Best. der Dichteänderung der Lsg. nachgewiesen. Diese betrug im Mittel einige Zehntel Prozent. Lsgg. von Kaliumplatinchlorid wurden gewichtsanalytisch untersucht. Bei Anwendung von $NaHCO_3$ und $KHCO_3$ wurde keine Konzentrationsabnahme beobachtet, offenbar weil selbst die reinsten Salze carbonathaltig sind. (J. Chem. Soc. London **89**. 339—45. Febr.) SACKUR.

Henry Alexander Miers und **Florence Isaac**, *Die Brechungsexponenten von kristallisierenden Lösungen mit besonderer Berücksichtigung des Überganges vom metastabilen zum labilen Zustande.* Der Brechungsexponent einer konz. $NaNO_3$-Lsg. wurde nach bestimmten Zeitabschnitten während der Abkühlung gemessen; er steigt bis zu einem Maximum und nimmt dann ab; die Kristallisation beginnt, ehe das Maximum erreicht ist. Wird die Lsg. gerührt, so ist der Abfall rapide und wird von einem Schauer von Kristallen begleitet. Ähnlich verhalten sich Lsgg.

unterscheiden. In dem ersten wachsen wenige Kristalle langsam, in zweiten erscheinen viele Kriställchen gleichzeitig. Dieser ist durch das Sinken des Brechungsexponenten charakterisiert. Man hat hier einen deutlichen Übergang vom metastabilen in den labilen Zustand. Schüttelt man dieselben Lsgg. in zugeschmolzenen Gefäßen, so kann die Kristallisation nicht eher hervorgerufen werden, als bis die Temperatur erreicht ist, bei welcher der Brechungsexponent sein Maximum besitzt. Die Kurve, welche die Konzentration als Ordinate, den Brechungsexponenten als Abszisse enthält, besitzt stets ein Maximum, und die Kurve, welche diese Maxima für verschiedene Temperaturen verbindet, stellt die Grenze des metastabilen Zustandes dar. Diese Kurve gibt die höchsten Temperaturen an, bei denen aus verschiedenen Lsgg. die spontane Kristallisation beginnt. Bei den entsprechenden Verss. mit $NaNO_3$ muß zur Verhütung von Übersättigung Reibung mit indifferenten Körpern und heftige Bewegung der Fl. angewendet werden.

Bei den Verss. in den offenen Gefäßen, bei denen das Brechungsvermögen durch Eintauchen eines totalreflektierenden Glasprismas gemessen wurde, wird das Auftreten der Kristalle vor Erreichung des labilen Zustandes durch den Staub der Luft oder Abkühlung an den Kanten des Prismas hervorgerufen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 9. [18/1.*].) SACKUR.

Harold Hartley, *Die spontane Kristallisation einer übersättigten Lösung.* Vf. diskutiert die verschiedenen Ansichten von OSTWALD u. DE COPPET an der Hand der im vorstehenden referierten Verss. von MIERS und ISAAC. Der Unterschied zwischen dem metastabilen und dem labilen Zustand läßt sich vom kinetischen Standpunkte aus erklären durch die vermehrte Löslichkeit der kleinen Kristalle, welche zunächst bei der spontanen Kristallisation entstehen. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 60. [15/2.*].) SACKUR.

O. Lehmann, *Homöotropie und Zwillingsbildung bei fließend-weichen Kristallen.* Bei fließend-weichen Kristallen orientieren sich die ausgezeichneten Richtungen nach den Zug- u. Druckrichtungen, wenn die Kristalle plastisch deformiert werden (Parallelrichtung der Moleküle). Der *p-Azoxyzimtsäureäthylester* zeigt das besonders deutlich, wie durch Abbildungen illustriert wird. Zusatz der eigenen festen oder fremder fester Kristalle wirkt orientierend auf die fließenden Kristalle. Umgekehrt können die fließenden Kristalle auch orientierend wirken auf flüssige. Vf. beschreibt Zwillingsbildungen, deren optische Eigenschaften aber noch nicht vollkommen aufgeklärt sind. (Ann. der Physik [4] **19**. 407—15. 8/2. 1906. [26/12. 1905.] Karlsruhe.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Tammann, *Über die Natur der „flüssigen Kristalle". III.* Vf. fingiert zwei Stoffe A und B, die miteinander im Verhältnis zweier Isomeren stehen. Sie mögen eine Verb. A_mB_n bilden, die mit ihren Komponenten eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet u. beim Schmelzen größtenteils in die nicht vollständig miteinander mischbaren Komponenten dissociiert. Ein solches 2-Komponentensystem kann sich thermisch wie ein „fl. Kristall" verhalten u. als sehr feine Emulsion das Gesichtsfeld zweier gekreuzter Nicols stark aufhellen. Unter Umständen ist eine Trennung der beiden Komponenten durch Dest. nicht möglich. Die angedeuteten Wege haben bei der Unters. des p-Azoxyanisols noch zu keinem Resultat geführt. (Ann. der Physik [4] **19**. 421—25. 8/2. 1906. [20/12. 1905.] Göttingen. Inst. f. anorg. Ch.) W. A. ROTH-Berlin.

Julius Herweg, *Beiträge zur Kenntnis der Ionisation durch Röntgen- und Kathodenstrahlen.* Durch reine Temperaturerhöhung wird ein Gas nur sehr wenig

ionisiert. Vf. zeigt, daſs ein durch Röntgenstrahlen schon ionisiertes Gas sich ebenso verhält. Bis 400° ist die durch Röntgenstrahlen hervorgerufene Ionisation von der Temperatur (abgesehen von der Dichteänderung des Gases) unabhängig. Daraus folgt zugleich, daſs die B. der Ionen durch Röntgenstrahlen von keiner erheblichen Wärmetönung begleitet ist. Die Ionisation eines Gases wächst erheblich, wenn man einen auch nur schwach glühenden Draht hineinbringt. Ist das Gas durch Röntgenstrahlen ionisiert, so superponieren sich die beiden ionisierenden Wrkgg. Die katalytische Wrkg. der glühenden Metalloberfläche ist in nicht ionisierter und in Röntgenluft dieselbe.

Eine mit ultraviolettem Licht beleuchtete Funkenstrecke spricht leichter an, doch ist es zweifelhaft, ob die ultravioletten Strahlen eine Herabsetzung des Funkenpotentials bewirken. Vf. zeigt, daſs bei Glimmentladung das Entladepotential durch Röntgen- und Kathodenstrahlen herabgesetzt wird. Die Wrkg. der Strahlen ist abhängig vom Volumen zwischen den Elektroden u. vom Druck. Mit zunehmendem Volumen und wachsendem Druck wird die Wrkg. gröſser. Vf. gibt eine einfache Theorie dazu. Theoretisch müſste es möglich sein, durch sehr starke sekundäre Ionisation die Entladespannung bis zur Minimalspannung herabzudrücken. Vf. ist fast so weit gelangt.

Vf. behandelt die Frage, ob bei der Ionisation durch Röntgenstrahlen primär Elektronen entstehen. Er miſst die unselbständigen Ströme in ionisierter Luft von geringem Druck u. versucht an der Hand einer J. J. THOMSONschen Formel einen Aufschluſs über die Geschwindigkeiten der beiden Ionenarten zu erhalten. Man hat es bei den Verss. des Vfs. mit negativen Teilchen zu tun, deren Geschwindigkeit ganz beträchtlich gröſser ist als die der positiven, wahrscheinlich mit Elektronen. Der Einfluſs von Magnetfeldern auf die Erscheinungen stimmt wenigstens mit der Annahme zusammen. Wenn man bisher stets gröſsere negative als positive Ionengeschwindigkeiten gefunden hat, so kann dieser Unterschied durch eine kleine Zahl freier Elektronen hervorgerufen sein, die durch ihre groſse Geschwindigkeit die Geschwindigkeit der Molionen gröſser erscheinen lassen. Vf. beschreibt schlieſslich einen Weg, um die Cykloidenbahn eines Elektrons im magnetischen u. elektrischen Felde dem Auge sichtbar zu machen. Auf die vielen interessanten, in der Arbeit beschriebenen Versuchsanordnungen sei hier nur hingewiesen. (Ann. der Physik [4] **19**. 333—70. 8/2. 1906. [13/12. 1905.] Würzburg. Phys. Inst. der Univ.)
W. A. ROTH-Berlin.

W. Kaufmann, *Über die Konstitution des Elektrons.* Genaue Darst. der Versuchsanordnung, Messungsprotokolle, verbesserte Darst. der Theorie der Bahnkurve, Behandlung sonstiger wichtiger hierher gehöriger Fragen und Verbesserung einiger Fehler der Abhandlung, deren Resultate S. 209 mitgeteilt sind. (Ann. der Physik [4] **19**. 487—553. 2/3. [1/1.] Bonn.) BLOCH.

A. und R. Hahn, *Über Gasdruckmessung.* Beschreibung der 3 im Prinzip gleichen, in der Anordnung verschiedenen Meſsmethoden: Methode der Stauchcylinder (Crusherapp.), der Schnittlängen (Rodmanapp.), der Deformationsenergie (Federapp.). (Ztschr. f. d. ges. Schieſs- u. Sprengstoffwesen **1**. 70—72. 1/3. Kassel.)
BLOCH.

Samuel Edward Sheppard, *Die Theorie der alkalischen Entwicklung, mit Beziehung auf die Affinitäten einiger reduzierender Stoffe. Hydroxylamin* reduziert in mäſsigen Konzentrationen 1 Mol. Silbersalz, in sehr groſser Verdünnung dagegen 2 Mol., entsprechend den Gleichungen:

$$2NH_2OH + Ag_2O = 2Ag + N_2 + 3H_2O;$$
$$2NH_2OH + 2Ag_2O = 4Ag + N_2O + 3H_2O.$$

Wasserstoffsuperoxyd reduziert 1 Mol. Ag-Salz nach der Gleichung:

$$2H_2O_2 + Ag_2O = 2Ag + 2O_2 + H_2O + H_2.$$

Bei organischen Reduktionsmitteln, wie Polyphenolen oder Aminophen wurde ein besonderer Fall einer gekoppelten Rk. untersucht, bei welcher di seitige Anwesenheit der organischen Verb. und von Sulfit die gesamte Oxy verzögert. Die Dynamik dieser Entwickler wurde eingehend studiert. (Proc Chem. Soc. **22**. 64. [15/2.*].) Sa

André Broca und **Turchini**, *Photographische Studie über die Dauer d ladung in einer Crookesschen Röhre.* Broca hatte die Dauer einer Entlad einer elektrischen Methode gemessen (S. 891); zur weiteren Prüfung benu Vff. eine photographische, und zwar photographieren sie nicht wie Bruhn das Fluoreszenzlicht, sondern eine hinter die Röhre geschaltete, kleine Fu strecke unter Anwendung eines rotierenden Spiegels. Die Resultate stimm den früheren überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 445—47. [19/2.*].) Sa

Christian Füchtbauer, *Über eine von Kanalstrahlen erzeugte Sekundärs und über eine Reflexion der Kanalstrahlen.* Vf. schloſs aus der Verschiedenh Kathodenfalles der Glimmentladung im selben Gase bei verschiedenen Kath materialien, daſs die Kanalstrahlen beim Auftreffen auf Metalle eine jewei schieden starke negative Sekundärstrahlung hervorrufen könnten. Er hat Sekundärstrahlung mittels eines recht komplizierten App. nachweisen. Bei Spannungen (höherem Vakuum) der Entladungsröhre geben alle Metalle negative Sekundärstrahlen. Die Reihenfolge der Metalle ist die der Volta Spannungsreihe. Bei schwacher Spannung sind nur noch Zn und Al negat edleren Metalle zeigen positive Reflexion, die bei gröſseren Spannungen üb wird. — Der störende Einfluſs der sekundären, negativen Strahlung auf Messungen wird gestreift. (Physikalische Ztschr. **7**. 153—57. 1/3. 1906. [30/ Würzburg. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Be

Josef Pollak, *Potentialmessungen im Quecksilberlichtbogen.* Vf. beso seinen App. (Hg-Bogenlampe mit Sonde) ausführlich. Die Lampe endet un ein offenes, in Hg tauchendes Rohr, in dem ein Vakuum erzeugt wird. Die ist ein U-förmiges, in einen Pt-Draht endigendes Glasrohr, das durch das R unten eingeführt wird und sich meſsbar beliebig verschieben läſst. Die Pot messungen werden elektrometrisch gemacht. Die Anode besteht aus einem aus reinem Nickel u. ist auf der Rückseite durch Glas vor Starkstromschäd geschützt; die Kathode ist ein Pt-Draht, der fast bis an die Hg-Oberfläche ge ist. Dann heftet die weiſsglühende Stelle, die eigentliche Basis des Lichtb an der Drahtspitze fest und gewährleistet einen konstanten Strom. Beide Elek amalgamieren sich stark. Ob sich im App. konstante Verhältnisse eing haben, wird an einem neben dem App. befindlichen Thermometer geprüft, da Konstanz des Wärmestromes anzeigt. Die Fehlerquellen, die durch die Eigen der Sonde und des Pt-Drahtes entstehen, werden diskutiert. Der Pt-Draht mindert den Kathodenfall bei den vom Vf. benutzten Stromstärken konst $^3/_4$ Volt. In der „positiven“ Lichtsäule ist das Potentialgefälle vollkommen stant, ein Überschuſs an Ionen eines bestimmten Vorzeichens ist nicht vorh Im dunklen Kathodenraum nimmt der Potentialgradient gegen die Kath nahezu Null ab, ebenso in dem kurzen dunkleren Intervall an der Anode mittelbar an den Elektroden erreicht das Potentialgefälle natürlich seinen E wert. Der Lichtbogen hat eine V-förmige Charakteristik. Der Sitz der Ü

sein. Die Entw. der Potentialverteilung während der Zündung des Lichtbogens wird eingehend studiert, speziell der Übergang der geschichteten Entladung in den Lichtbogen. (Ann. der Physik [4] **19**. 217—48. 8/2. 1906. [12/11. 1905.] Prag. Deutsche techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

P. Walden, *Über den Zusammenhang zwischen Molekulargröfse und Drehungsvermögen eines gelösten aktiven Körpers.* Replik gegen T. S. PATTERSON (cf. S. 307). Vf. verteidigt die in konz. Lagg. erhaltenen Mol.-Gewichtsdaten, da die chemische Seite des Lösungsphänomens gerade in den konz. Lagg. studiert werden mufs. PATTERSON erklärt selbst gewisse Abweichungen durch konstitutive Einflüsse. Manche Angriffe PATTERSONs werden haltlos, wenn man den logischen Zusammenhang der Schlufsfolgerungen des Vfs. wieder herstellt. PATTERSONs Material für den Beweis, dafs zwischen Drehungsvermögen und molekularem Lösungsvolumen ein enger Zusammenhang besteht, genügt nicht. Die Behauptungen des Vfs. und PATTERSONs führen auf dasselbe hinaus, da Mol.-Gew. und molekulares Lösungsvolumen eng verknüpft sind.

Vf. gibt schliefslich das vollständige Material für die strittigen Mol.-Gewichtsbestst. und Drehungsvermögen an. Weinsäuredimethylester, Weinsäurediäthylester, Äpfelsäuredimethylester, Äpfelsäurediäthylester und Acetyläpfelsäuredimethylester in je 5—6 Lösungsmitteln. Abgesehen von den Benzollagg. werden die Mol.-Geww. mit zunehmender Konzentration kleiner, so dafs sie sogar unter den n. Wert sinken. In endlichen Konzentrationen gehen den Änderungen der Molekulargröfse des gel. aktiven Stoffes gleichseitig Änderungen der Drehungsgröfse parallel. Doch können die Änderungen das gleiche oder das entgegengesetzte Vorzeichen haben. Extrapoliert man auf unendliche Verdünnung, so lassen sich die Werte für das Mol.-Gew. ihrer Gröfse nach in eine Reihe ordnen, die für alle 5 Ester konstant bleibt: Bzl. ⟶ Essigester ⟶ Methylalkohol ⟶ Aceton (Chlf.). In dieselbe Reihenfolge ordnen sich auch die zugehörigen Drehungsgröfsen ein. Der Zunahme des Mol.-Gew. steht also auch eine Zunahme der Rotation gegenüber. Beim Acetyläpfelsäuredimethylester geht der Zunahme des Mol.-Gew. eine Abnahme der $[\alpha]$-Werte parallel. Die mit der Zunahme der Molekulargröfsen verknüpfte Änderung der Rotationsgröfsen vollzieht sich in allen Fällen in dem Sinne, dafs die $[\alpha]$-Werte in Lag. sich denen für den ungel. Körper nähern. Dieser Zusammenhang zwischen Molekulargröfse und Rotation ist qualitativer Natur; die Zahlenwerte für beide Eigenschaften sind nicht proportional. Chlf. als Lösungsmittel weist Disharmonien auf u. nimmt eine Sonderstellung ein. Vf. schliefst, dafs die behauptete Wechselbeziehung zwischen Molekulargröfse und Drehungsvermögen sowohl in konz. wie in verd. Lagg. sicherlich vorhanden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 658—76. 24/2. [6/2.] Riga. Polytechnikum.) W. A. ROTH-Berlin.

Gaiffe, *Über ein Verfahren zur Messung der Gesamtmenge von X-Strahlen, die in einer gegebenen Zeit ausgesandt werden.* Zur Dosierung von Röntgenstrahlen hat man bisher Pastillen benutzt, welche durch die Strahlen gefärbt wurden, u. hat sie nach deren Einw. mit einer empirischen Farbenskala verglichen. Diese Methode ist unbequem und ungenau. Zur Messung der Strahlen eignet sich besser die Tatsache, dafs das Leuchtvermögen mancher fluoreszierender Stoffe, z. B. von Bariumplatincyanür, durch die Strahlen vermindert wird. Schaltet man zwischen die Strahlenquelle und einen solchen Stoff nur unvollkommen durchlässige Hüllen so ein, dafs sie einen Teil desselben schützen, so wird die Leuchtkraft des nicht geschützten Teiles abnehmen. Andererseits wird der geschützte Teil infolge der Absorption der Strahlen weniger leuchten, so dafs man unter geeigneten Umständen

diesen Zustand gleichmäßiger Helligkeit einstellen und hat dann in der Durchlässigkeit und Dicke der Hüllen ein Maß für die Stärke der X-Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 447—48. [19/2.*].) SACKUR.

H. Geitel, *Über die spontane Ionisierung der Luft und anderer Gase.* Die Frage nach dem Zusammenhange zwischen der ständigen Ionisierung der Gase und den jeweiligen physikalischen Bedingungen, denen die Gase unterworfen sind, ist noch nicht völlig ausreichend beantwortet. Die Ionisierung der Luft wächst mit der Zeit langsam zu einem Grenswert; das erinnert an die Wirkung radioaktiver Emanationen. Höhlenluft oder stagnierende Luft aus anderen unterirdischen Räumen von konstanter Temperatur zeigt Werte, die weit über den künstlich erhaltenen Grenswerten liegen, namentlich Luft aus Poren. Dabei konnte Radioaktivität als Ursache der Ionisation deutlich nachgewiesen werden. Minimale Ra-Spuren sind auf der Erde allgemein verbreitet. Eine Emanation, die der der Thorpräparate identisch ist, ist ebenfalls oft gefunden, ohne daß ihr Ursprung aus Th selbst sicher festgestellt ist. Da die Emanationen von Th u. Aktinium sehr kurzlebig sind, sind sie bisher nur am Boden u. in der Bodenluft nachgewiesen. Die Frage wird ausführlich ventiliert, ob sich der Vorgang der Elektrizitätszerstreuung der Luft auf solche allgegenwärtige Strahlungen quantitativ zurückführen läßt. Die einschlägigen Unterss. werden kritisch durchgesprochen. Die Verss. von ELSTER und GEITEL im Salzbergwerk Hedwigsburg (Physikalische Ztschr. **6**. 733; C. **1905**. II. 1770) scheinen dafür zu sprechen. So ist Frau CURIEs Annahme — eine den ganzen Weltraum durchdringende Strahlung als Energiequelle für die radioaktiven Erscheinungen — umgekehrt worden. Genaue Messungen werden erschwert durch die lange Nachwrkg. radioaktiver Präparate und einen eventuellen kleinen Gehalt der Instrumentmaterialien an Radioaktivität. Für die Existenz anderer als der schon bekannten aktiven Emanationen besteht bisher kein sicheres Anzeichen. Verschiedene Metalle ioniseren die Luft in ihrer Nähe verschieden, ob durch eigene Strahlung oder durch Beeinflussung vorhandener Strahlungen, ist unentschieden. Manche Beobachtungen (z. B. WOOD und CAMPBELL) sprechen für erstere Annahme. Die Ionisierung der Luft scheint eine lineare Funktion des Druckes zu sein. Beim Ersatz der Luft durch ein anderes Gas ist die Ionisierung im großen u. ganzen der D. proportional gefunden worden. Bis zum Eintritt der glühelektrischen Erscheinungen (ca. 450°) scheint die n. Ionisierung der Luft keine Temperaturfunktion zu sein. — Bis jetzt kann man die spontane Ionisierung der Gase noch nicht vollständig in das Gebiet der Radioaktivität verweisen. Auf dem Gebiete der Eigenstrahlung der Materie werden noch immer neue Erscheinungen aufgefunden. Die zunehmende Verbreitung starker Ra-Präparate hindert eine genaue Messung der spontanen Ionisierung. (Ber. Dtsch. phys. Ges. **4**. 23—38. 15/2. [26/1.*] Wolfenbüttel-Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

N. A. Hesehus, *Über die Lichtempfindlichkeit des Selens.* Sechste Mitteilung. (Cf. S. 731.) Vf. weist nochmals auf die Übereinstimmung zwischen seiner Theorie und RUHMERs Resultaten hin; er gibt ein einfaches Mittel an, weiches und hartes Se schnell zu unterscheiden (Best. der relativen Änderung der Leitfähigkeit bei 4—5 Lux). Starkes Licht verändert beide Modifikationen temporär. Die Lichtnachwrkgg. werden behandelt. Die Dauer der Rückkehr zum ursprünglichen Zustande hängt direkt von der Dauer der vorherigen Einw. ab. Die Erschütterung ist auf die Nachwrkg. von großem Einfluß. Die Lichteinwirkung wird durch da

Se selbst, nicht durch Selenide verursacht. Es handelt sich um eine allotropische Dissociation des Se. Wirkt eine gröfsere Lichtmenge auf das Se ein, so verbreitet sie sich in gröfsere Tiefen und verstärkt die Dissociation. Vf. versucht, die Verhältnisse mathematisch zu formulieren. (Physikalische Ztschr. **7**. 163—68. 1/3. [6/1.] St. Petersburg. Technol. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Arsiero Bernini, *Über die spezifische Wärme und die latente Schmelzwärme des Kaliums und des Natriums.* Die spezifische Wärme des Li steigt mit der Temperatur schneller, als es beim Na und K der Fall ist, und ist oberhalb 100° gröfser als die des W. Vf. arbeitet mit einem BUNSENschen Eiskalorimeter, das keinen Gang zeigt, da er es in ein von Eis umgebenes Gefäfs voll W. taucht. Vf. schmilzt die Metalle unter Vaselinöl und saugt es in lange von H_2 durchspülte, dünnwandige Glasgefäfse, deren spezifische Wärme genau festgestellt wird. Sie steigt rasch mit der Temperatur. Vf. findet folgende Zahlen für folgende spezifische Wärmen:

K		Na	
0 — 22,3°	0,1876	0 — 20°	0,2970
22,3— 56,5°	0,1922	20 — 56,5°	0,3071
78 —100°	0,2170	56,5— 78°	0,3191
100 —157°	0,2245	100 —157°	0,333.

Er berechnet:

56,5 —62,04°	0,198	78 —97,63°	0,329
62,04—78°	0,2137	97,63—100°	0,333.

Die latenten Schmelzwärmen betragen danach für K 13,61, für Na 17,75 Kal. (Physikalische Ztschr. **7**. 168—72. 1/3. 1906. [14/11. 1905.] Bologna. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Frèd. Wallerant, *Polymorphismus und Isomorphismus der Alkalinitrate.* Vf. berichtet ausführlich über seine Kristallisationsverss. mit reinen und gemischten Alkalinitraten. Bezüglich der allgemeinen Schlufsfolgerungen mufs auf das Original verwiesen werden, über die wichtigeren Details ist bereits S. 727, 732 und 900 berichtet worden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 311—74. Dez. 1905.) HAZARD.

L. Stibing, *Mischkristalle von K_2SO_4 und K_2CrO_4.* Das Salzpaar wurde gewählt, weil es leicht und gut kristallisiert, und analoge Winkel dabei ziemlich grofse Verschiedenheiten zeigen. Die rhombisch-bipyramidalen K_2SO_4-reichen Kristalle waren gut ausgebildet, grofs und durchsichtig. Sie verschlechterten sich mit der Zunahme des K_2CrO_4-Gehaltes, waren bei 40 Mol.-% des letzteren klein, verzerrt und schon denen des K_2CrO_4 ähnlich, um dann wieder gröfser und besser ausgebildet zu werden. Die Unterss. der Zus., D.D. und der topischen Parameter führten zu dem Ergebnis, dafs kein konstantes Verhältnis zwischen Gehalt an K_2CrO_4 der Mischkristalle und der Gröfse der topischen Achsen besteht, dafs man daher die topischen Achsen von Mischkristallen aus den Endgliedern, wie die der D.D., nicht mit der einfachen Mischungsformel berechnen kann. (Z. f. Kristall. **41**. 611—24. 23/2. St. Petersburg.) ETZOLD.

J. O. Rosenberg, *Über die Nitrososchwefeleisenverbindungen und ihr Verhalten zu den Nitroprussiden.* II. Serie. (Vergl. Vf. Bihang till K. Svenska Vet. Akad. handlingar **5**. Nr. 2 (1877), auch Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **14**. I. 28; C. **1905**. I. 1129.) Die von ROUSSIN aus „Binitrososulfure de fer" dargestellten

Verbb. von NO, S u. Fe mit H, bezw. Alkalien oder Erdalkalien. H-Verb. schwarzbraun, unl. in W., l. in K_2S ohne Entw. von H_2S; die Salze schwarz, in W. l., in Ätherdampf zerfließlich. — Zweite Reihe mit II. bezeichnet: Verbb. von NO, S u. Fe mit H oder Metallen überhaupt. H-Verb. rotbraun, fast unl. in W., l. in K_2S unter Entwicklung von H_2S, im NH_3-Dampf zerfließlich. Verbb. mit Alkalimetallen rot, ll. in W., unl. in Ä., mit den übrigen Metallen braun oder schwarz. Hierher gehört das ROUSSINsche Nitrosulfure sulfuré de fer = H II., ferner ROUSSINs Nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium = Na II. u. PORZCZINSKYs nitroschwefeleisensaures Schwefelkalium = K II. Am II. geht schnell in Am I. über. — Dritte Reihe (III.) Verbb. von NO, S, Fe und einem Metall. ROUSSINs „Nitrosulfure de fer et de sodium", flache rote Tafeln, unterscheidet sich scharf von Na II. durch seine leichte Löslichkeit in W., A. u. Ä. Verbb. der Reihe III. sind seit ROUSSIN nicht mehr kristallisierbar erhalten worden. Bei der Darst. der ROUSSINschen Salze — Vf. geht auf die Arbeiten der einzelnen Forscher näher ein — zeigte es sich, daß die geringsten Abweichungen in den Mengen u. dem Gehalte der betreffenden Lagg., in der Temperatur, Zeit, Umschüttelung etc. verschiedene Resultate ergaben. Zur Verhinderung der Oxydation wurden alle betreffenden Lagg. unter sog. *Sternöl* gehalten, das z. B. in einer Schicht von 10 ccm eine $FeCl_2$-Lag. 5 Jahre lang gegen Oxydation zu schützen vermochte. Die ROUSSINschen Salze sind, wenn ganz rein und trocken, entgegen der Annahme von z. B. DEMEL u. PAWEL an offener Luft haltbar; die Salze der Reihe II. werden leichter zers.; H I. und H II. können nicht haltbar gewonnen werden.

Zur Darst. einer neuen unl. *Verb.*, des *Nitrososchwefeleisens* (?), A I. vorläufig genannt, die vielleicht die Muttersubstanz der ROUSSINschen Salze darstellt, bringt Vf. je 200 ccm einer $^2/_5$-n. $FeCl_2$-*Lag.* in drei in einer Kältemischung stehende Kolben, von denen jeder mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Einleitungsrohr, einem Ableitungs- und Einfüllungsrohr versehen und vorher mit CO_2 gefüllt war. Bei —1° leitet man aus einem KIPPschen App. in einem raschen Strome unter zeitweiligem Umschwenken gereinigtes NO-Gas in den ersten Kolben, dann nach eingetretener Sättigung in den zweiten und so fort, und das überschüssige NO in dem ersten Kolben wird durch einen CO_2-Strom weggeführt. Die schwarzbraune Fl. wurde dann durch CO_2 in einen durch eine Kältemischung abgekühlten Becher hinausgepreßt und auf den Boden desselben aus einer Bürette $^1/_{10}$-n. K_2S_2 geleitet, bis statt der kupferbraunen Klumpen sich ein schwarzes, feinkörniges Pulver (FeS) abschied. Das angewandte Mengenverhältnis näherte sich der Formel $4(2\,FeCl_2 + NO) + 3K_2S_2$. Die Fällung A I. enthält im Mittel 29,4% Fe, ist im feuchten Zustande etwa 24 Stdn. haltbar, zieht sich dabei zu einer käseartigen M. zusammen; die zu harten Klumpen eingetrocknete M. ist ziemlich haltbar. Die frisch gefällte Verb. A I., unl. in k., wl. in sd. W., unl. in A., Ä., verd. SS., löst sich in Alkalien und NH_3 unter allmählicher Dunkelfärbung u. B. der entsprechenden ROUSSINschen Salze K I., Na I. und Am I.; ähnlich verhält sie sich auch gegen K_2S, Na_2S und $(NH_4)_2S$; färbt sich mit KCN unter teilweiser *Lag.* blauviolett. — Zur Darst. einer *Verb.* K I. A, eines Zwischenprod. bei der B. von K I., werden in einem kleinen Kolben genau abgemessene Mengen von $FeCl_2$ und KNO_2 gemischt, die Färbungen der Mischung infolge Umsetzung des *Ferronitrits* beobachtet, bis die Entw. von nitrösen Dämpfen durch Jodstärkepapier zu erkennen ist, alsdann eine genau abgemessene K_2S_2-*Lag.* zugesetzt, der Kolben stark geschüttelt, 1 Minute in ein sd. Wasserbad gestellt, wobei die Temperatur bis zu +85° steigt, und dann K I. A rasch von der schwarzbraunen *Lag.* von K I. abfiltriert. Die angewandten Proportionen sind $9\,FeCl_2 + 7KNO_2 + 5K_2S_2$. — Frisch gefällt ist K I. A graugrün, getrocknet bildet es harte, schwarzbraune Klumpen, unl. in k., wl. in sd. W., un

enthält nun Fe, S, O und N. — Während die Fällungen von A I. und K I. A sich nicht ohne Beimischung von K I. darstellen liefsen, konnte eine davon freie *Verb.* K I. B, wohl identisch mit K I. A, auf folgende Weise, etwa nach dem Schema: $10K_2S_3 + 28FeCl_2 + 22KNO_2$, gewonnen werden. Zu 100 ccm $^2/_5$-n. $FeCl_2$ läfst man 39 ccm $^2/_5$-n. KNO_2 einströmen, gibt nach genau $1^1/_2$ Min. 128 ccm $^1/_{10}$-n. K_2S_3 unter Umschwenken des Kolbens und dann 30 ccm $^1/_{20}$-n. K_2S_3, schwenkt einige Male um und filtriert rasch ab. Frisch ausgefällt eine graubraune, körnige Masse, getrocknet braunschwarze Klumpen, enthaltend Fe, S, O und N, mit KCN sich violettblau färbend. — Schliefslich erhielt Vf. noch eine dem Körper A I. ähnliche *Verb.* B I., etwa nach der Formel: $10FeS + 8K_2S_3 + 26KNO_2 + 46HCl$, indem 5 ccm einer $^2/_5$-n. $FeCl_2$ in einem vorher mit CO_2 gefüllten Kolben mit 2,5 ccm HCl, dann nach Umschwenken schnell mit 6,5 ccm $^2/_5$-n. KNO_2, 15 ccm $^1/_{10}$-n. K_2S_3, 2 ccm HCl, 10 ccm K_2S_3, 0,5 ccm HCl und schliefslich 5—7 ccm K_2S_3 versetzt wurde. Der so erhaltene schwarzbraune Körper wird sogleich abfiltriert. (Arkiv för Kemi **2**. Heft 1. 1—36. 4/3. 1905. [14/12.* 1904].) ROTH-Breslau.

G. D. Hinrichs, *Bestimmung des absoluten Atomgewichtes von Bismut.* Der Vf. hat schon über den Zusammenbruch des STAsschen Systems geschrieben (vgl. z. B. S. 525) u. auf die Fehler aufmerksam gemacht, welche durch die Anwendung falscher At.-Gewichtszahlen in die besten Neubestst. immer wieder hineingetragen werden. (Vergl. z. B. C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 34—36; C. **1900**. II. 238.) Er hat auch Wege angegeben, auf denen man aus diesem „Labyrinth von Irrtümern" herausfinden soll (vergl. The absolute Atomic Weights, Saint-Louis, 1901). Als Beispiel dafür wird in vorliegender Arbeit das „absolute" At.-Gew. des Bi unter Berücksichtigung der letzten Bestst. von BIRKENBACH und GUTBIER, welche das Verhältnis Metall : Metalloxyd bestimmten, ermittelt.

I. Nach der Methode von STAS werden die gefundenen Analysenwerte, welche kleine Abweichungen von ganzen Zahlen darstellen und meist sowohl nach oben als nach unten neigen, als exakt angesehen.

II. Nach dem Vf. sind die analytischen Verhältnisse für dieselbe chemische Operation nicht identisch, auch die Mittel sind keine wahren Werte, denn sie sind, je nach der Methode verschieden. Z. B. ist das Mittel der analytischen Verhältniswerte, erhalten bei der Oxydation des Metalles, etwas geringer als das bei der Reduktion des Oxyds erhaltene. Es erscheint daher zweckmäfsig die astronomische Methode, allmählicher Annäherung oder die Variation der Konstanten anzuwenden, indem man die ganzen Zahlen als erste Annäherung setzt und sie als absolutes At.-Gew. oder „Eichwert" (étalons) ansieht, wonach Bi 208 wird, u. dann versucht, die Abweichungen aufzufinden, welche man notwendig hinzufügen mufs, um die wahren Werte zu erhalten. Vorläufig müssen die ganzen Zahlen als richtig angesehen werden, bis die chemische Analyse positiv die wahre Abweichung bewiesen hat. Über das weitere Verf. und die Beziehung der Verhältniszahl $Bi_2 : Bi_2O_3 = 0{,}89655$, bezw. ihrer Änderung mit der Änderung des At.-Gew. vgl. das Original. In einer Tabelle werden nun alle bisherigen Zahlen zusammengestellt, daraus das Verhältnis $Bi_2 : Bi_2O_3$ berechnet und mit dem Eichwert 0,89655 verglichen. Man sieht dann, dafs die analytischen Abweichungen fast s. um den Wert 0 gelagert, u. dafs die kleinen zahlreicher als die grofsen sind. Daraus folgt, dafs das wahre analytische Verhältnis identisch ist mit dem berechneten Atomverhältnis, und dafs das At.-Gew. des Bi wirklich 200 ist.

Diese Beziehungen lassen sich, wie es der Vf. im Original getan hat, durch eine graphische Darst. deutlich veranschaulichen. (Mon. scient. [4] **20**. I. 169—74. März.) MEUSSER.

Ph. A. Guye, *Atomgewicht des Stickstoffs.* Zu den Schlufsfolgerungen (S. 525 und vorst. Referat) aus der At.-Gewichtsbest. des Vfs. von N ist zu darauf zu verweisen, dafs weiter nichts analytisch festgestellt wurde, als das At.-Gew. des N nahe 14,00 und nicht gröfser als 14,02 ist u. die möglichen Fe quellen ausführlich diskutiert worden sind (vergl. The Journ. of Physical Ch 562—82; C. **1904**. II. 396). Im übrigen stützen sich die Berechnungen auf analytische Methoden, die auch von verschiedenen Forschern ausgeführt sind. Wenn man auch praktisch rund N = 14 setzen kann gegen den gefu Wert 14,01 (14,009), so hält Vf. doch noch nicht die Zeit für gekommen, allgemeine Frage nach den At.-Geww. im Sinne HENRICHS zu diskutieren. scient. [4] **20**. I. 240. März.)

P. Ewers, *Über die von Polonium und Radiotellur ausgesandten* Die positive Ladung der α-Strahlen ist erst relativ spät nachgewiesen primäre Natur nicht unbestritten. Vf. beschreibt eine ziemlich komplizierte suchsanordnung: Eine mit Polonium überzogene Cu-Platte im höchsten isoliert und elektrostatisch geschützt steht einer mit dem Quadrantelektr verbundenen Platte gegenüber; ein Magnetfeld drängt die langsam bewegten tiven Elektronen fort, die sonst die Wrkg. der α-Strahlen teilweise neutra Dafs die beiden Strahlungen ihre Ladungen erst im Gasraum erhalten, der Versuchsanordnung sehr unwahrscheinlich. Aus dem Einfluss des Magn und einer elektrischen Feldkraft berechnet sich für die negativen Teilch Geschwindigkeit von $3{,}25 \cdot 10^9$ cm pro Sekunde u. das Verhältnis $\frac{e}{m}$ zu 1. abs. E., ein Wert, der mit dem sonst für Elektronen gefundenen gut übere 1 qcm des benutzten Poloniumpräparates sendet pro Sekunde $5{,}1 \times 10^{\ldots}$ nach allen Seiten aus. Vf. berechnet, dafs die von 1 qcm in einem gegebenen He-Menge kaum nachgewiesen werden kann. (Physikalische Zs 148—52. 1/3. 1906. [Dezbr. 1905.] München. Phys. Inst. d. Techn. H W. A. Roth-

D. Tommasi, *Elektrolytische Darstellung von schwammigem Zi* Elektroch. **12**. 145—46. 2/3. — C. **1906**. I. 645.)

A. Chilesotti, *Über die elektrolytische Reduktion der Molybdänsäure in Lösung.* Die Vers. wurden in der Voraussicht angestellt, eine tiefere Oxyd stufe des *Molybdäns* zu erhalten, besonders da der Vf. (Gaz. chim. ital. **34** C. **1905**. I. 597) wie J. BRAUN (Dissertation, Berlin 1904) komplexe dreiwer Verbb. dargestellt hatten. Es wurde zunächst die Reduktion in salzsaure Hg-Kathoden untersucht. Die Ausbeute wurde durch Vergleich der in e Voltameter abgeschiedenen Menge Cu u. des an der Kathode entwickelten H_2 bestimmt. Die Titration der reduzierten Lsg. mit $KMnO_4$ zeigte, halb der nicht zu vermeidenden Versuchsfehler der zu wenig entwickelte auf Rechnung der reduzierten Molybdänsäure zu setzen ist. Anoden- u. K raum waren durch eine Tonzelle getrennt. Bei Stromstärken von 0,5—3 A stand stets eine rote Lsg. des Trichlorids, und zwar nahm die Gesamtausb abnehmender Stromdichte zu, ebenso mit wachsendem *Molybdänsäure*geh einfacher Zusammenhang mit der Konzentration der HCl (2—9 n.) scheint bestehen, vielmehr scheint mit deren Veränderung eine Änderung des Reak mechanismus einzutreten. Wahrscheinlich wird durch eine geringe HCl-Kon tration die Abscheidung von Mo-Amalgam begünstigt, welches seinerse reduzierend wirkt; andererseits scheint in der verd. S. an der Kathode ein löslicher Stoff, etwa ein Mo-Oxyd, zu entstehen, welches als Diaphragma wir

daher die Stromausbeute herabsetzt. Temperaturerhöhung vermehrt die Gesamtausbeute, doch wird der Gang der Kurve Stromausbeute-Zeit merklich modifiziert, indem bei höherer Temperatur die Reduktion in der ersten Periode nicht so stark abnimmt wie bei der tieferen.

Aufser Hg wurden Bleche aus platiniertem und glattem Pt, aus Pb u. Sn als Kathoden verwendet. Bei allen ist die Reduktion stärker als am Hg, am höchsten am Pb, an welchem die Stromausbeute fast 100 % beträgt. Da Pt nur eine geringe Überspannung besitzt, so hätte es nach der HABERschen Theorie die geringste reduzierende Wrkg. ausüben müssen. Auch TAFEL u. NEUMANN fanden (Z. f. physik. Ch. **50**. 641; C. **1905**. I. 791), dafs Hg und Pb trotz gleicher Überspannung nicht gleichmäfsig reduzieren. Pb und Sn vermögen auch ohne Anwendung des Stromes eine salzsaure Lsg. von Molybdänsäure zu reduzieren. An platiniertem Pt geht die Reduktion nur bis zum fünfwertigen Mo, allerdings mit besserer Ausbeute als am blanken, vor sich. Offenbar tritt hier eine Rk. mit dem entladenen H_2 ein, die durch das platinierte Pt katalytisch begünstigt wird. Eine entsprechende Reduktion wurde auch durch gasförmigen H_2 bei Ggw. von Pt-Schwarz erzielt.

In schwefelsaurer Lösung sind die Erscheinungen andere als in salzsaurer, wenigstens am Pb, das sich infolge der Unlöslichkeit des $PbSO_4$ wie eine unangreifbare Elektrode verhält. Die schwefelsauren Lsgg. färben sich während der Reduktion zuerst blau, dann braun und endlich tief olivengrün und werden an der Luft rasch braunrot. Ähnlich wie Schwefelsäure verhält sich auch Oxalsäure. Auffallend ist die Analogie der Stromausbeutekurven mit denen, die LÖB u. SCHMITT bei der Reduktion des m-Nitrotoluols erhalten hatten (Z. f. physik. Ch. **34**. 641; C. **1900**. II. 848). (Z. f. Elektroch. **12**. 146—66. 2/3. Elektrochem. Lab. des Ro. Museo Industriale Italiano di Torino.) SACKUR.

A. Gutbier u. **A. Krell**, *Über Derivate des Palladosammins.* (Fortsetzung von S. 181.) Ebenso wie bei den alkylierten Anilinen ist die Neigung zur B. von Doppelsalzen zwischen Palladohalogeniden und *Benzylamin*, bezw. *Dibenzylamin* besonders grofs. Benzylamin verhält sich aber gegen neutrale wss. Chloro- oder Bromopalladit-Lsg. wie ein aliphatisches Amin oder NH_3, indem sich ein schwach gefärbter, in überschüssigem Benzylamin l. Nd. bildet, aus dem die entsprechende S. das Palladosamminderivat fällt. — *Pyridin* u. *α-Pikolin* geben gelbe, im Überschufs l. Ndd., die durch SS. wieder abgeschieden werden können. Den von ROSENHEIM und MAASS beschriebenen himbeerroten Nd. konnten die Vff. nicht erhalten (Z. f. anorg. Ch. **18**. 381; C. **99**. I. 429).

Palladochlorid-benzylaminchlorhyrdat, $PdCl_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Nadeln oder goldbraune Blättchen aus der Mischung der Komponenten u. Umkristallisieren aus verd. HCl oder A. — *Palladobromid-benzylaminbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr$, dunkelrote Nadeln oder Blättchen. — *Palladochlorid-dibenzylaminchlorhydrat*, $PdCl_2 \cdot 2(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH \cdot HCl$, je nach der Darst. dunkelrote Blättchen oder braune Nadeln. — *Palladobromid-dibenzylaminbromhydrat*, $PdBr_2 \cdot 2(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH \cdot HBr$, wie vorher rotbraune Nadeln oder Blättchen. — *Pallado-(di)-benzylaminchlorid*, $Pd[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2]_2Cl_2$, aus der neutralen wss. Lsg. des Chloropalladits mit überschüssiger Base auf Zusatz von HCl als gelbe Blättchen. — *Pallado-(di)-benzylaminbromid*, $Pd[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2]_2Br_2$, wie voriges in gelben Blättchen. — *Pallado-(di)-dibenzylaminchlorid*, $Pd[(C_6H_5CH_2)_2NH]_2Cl_2$, goldgelbe Blättchen. — *Pallado-(di)-dibenzylaminbromid*, $Pd[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH]_2Br_2$, goldgelbe Blättchen. — *Pallado-(di)-pyridinchlorid*, $Pd[C_5H_5N]_2Cl_2$, gelber mkr. Nd. — *Pallado-(di)-pyridinbromid*, $Pd[C_5H_5N]_2Br_2$, goldgelber Nd. — *Pallado-(di)-α-pikolinchlorid*, $Pd[CH_3 \cdot C_5H_4N]_2Cl_2$, gelbe Blättchen. — *Pallado-(di)-α-pikolinbromid*, $Pd[CH_3 \cdot C_5H_4N]_2Br_2$, gelbrote Blättchen. — *Pallado-(di)-chinolinchlorid*, $Pd[C_9H_7N]_2Cl_2$, gelber Niederschlag. — *Pallado-(di)-chinolinbromid*,

$Pd[C_5H_7N]_2Br_2$, rotbraune mkr. Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 38. [24/2. [29/1.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

K. Friedrich, *Das System Kupfer und Arsen.* Vf. entwarf für Legierungen von Kupfer (elektrolytisch dargestelltes, chemisch reines) und Arsen (als Glührückstand) mit Gehalten von 100—56% Cu herab — eine Legierung mit höherem As-Gehalt war beim Zusammenschmelzen nicht zu erreichen — das Zustandsdiagramm, wozu sich der von ihm angegebene Gasflammofen (Z. f. angew. Ch. 857. 1077; C. **1903**. II. 925. 1408) bestens bewährte. Das Diagramm zeigt auf einer Schmelzkurve vier Horizontale. Davon sind drei als eutektische Gerade anzusprechen. Sie liegen bei 683, 711, bezw. 603°. Für die vierte Horizontale (307°) mangelt es zur Zeit noch an einer Erklärung. Die Schmelzkurve zeigt ein sichtbares und ein verdecktes Maximum. Bei dem ersteren scheidet sich Cu_3As aus, der dem letzteren entsprechenden Verb. wurde die Formel Cu_4As zugesprochen. Die Existenz dieser Verbb. ist also als gesichert zu betrachten. Ferner muſs die B. von Cu_6As (in der Natur als Algodonit vorkommend), sowie von Cu_3As_2 beim Zusammenschmelzen der beiden Elemente bestritten werden. Ebenso kann sich beim Schmelzen die in der Natur als Whitneyit vorkommende Verb. Cu_9As ausscheiden; die Unterss. reichen nicht aus, um über die Existenz der Verb. Cu_3As_2 zu entscheiden. — Die mikroskopische Unters. der Schliffe bestätigt die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen theoretischen Schluſsfolgerungen.

In Cu-As-Legierungen ist das As verhältnismäſsig locker gebunden, denn die Legierungen verlieren den weitaus gröſsten Teil ihres As-Gehalts schon bei mehrstündigem Erhitzen der gepulverten Legierung auf ca. 300°. Letztere Tatsache, daſs die Verb. Cu_3As_2 beim Glühen im H-Strome nur so viel As abgibt, daſs die Verb. Cu_3As zurück bleibt, erscheint durch die Unterss. des Vfs. widerlegt. Sie bestätigen vielmehr die bekannte Tatsache, daſs die bei der trockenen Chlor-Nickelprobe zurückbleibende As-Verb. des Cu in der Hitze mehr As abgibt als die Verb. Cu_3As entspricht. Beim Abschrecken As-reicher Legierungen (bis zu 30% Cu) in W. oder Öl scheidet sich nahezu reines As als brauner Schlamm aus.

Legierungen mit weniger als 70,88% Cu färben sich mit einer ammoniakalischen Lsg. von Kupferammoniumchlorid in kurzer Zeit rot, Cu-reichere Legierungen bleiben ungefärbt. — Legierungen der Zus. Cu_3As lassen sich durch einen kräftigen Hammerschlag zertrümmern, solche mit höherem Gehalt an Cu sind weniger spröde, solche von über 85% Cu sind sehr zäh. (Metallurgie **2**. 477—95. 1905. Ber. Vf. Freiberg i. S. Metallograph. Lab. d. Bergakademie.)

K. Friedrich u. **A. Leroux**, *Blei und Schwefel* (II.). Es wurde für Legierungen von Pb und S (dargestellt durch Zusammenschmelzen von chemisch reinem Pb mit reinstem natürlichen Bleiglanz) mit einem S-Gehalt von 0,6—13,5% das Zustandsdiagramm ausgearbeitet nach der im vorsteh. Ref. angegebenen Methode. Das Diagramm zeigt neben einer bei ca. 327° liegenden Horizontalen nur ein steigendes Kurvenstück. Auf diesem scheidet sich der Körper PbS ab, dessen Kristallisation bei 1103° beginnt. Der Ast, welcher der beginnenden Ausscheidung des Pb entspricht, konnte nicht aufgefunden werden. Soweit die Schmelzkurve festgestellt, zeigt sie nirgends ein Maximum; ebenso zeigt die Horizontale nirgends eine Unterbrechung. Es ist somit die Angabe von Bredberg (Liebigs Ann. **9**. 274) widerlegt, daſs sich beim Zusammenschmelzen von Pb und *Bleisulfid* die Verbb. Pb_2S und Pb_4S ausscheiden, und seine Ansicht, daſs sich noch andere Verbb. bilden können, trifft nicht zu. Diese aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schlußfolgerungen finden in den Schliffbildern ihre volle Bestätigung. — Hervorgehoben sei noch die Bestätigung, daſs sich PbS beim Schmelzen in hoher Temperatur

solches verflüchtigt, und daſs die bei Schmelzprozessen in Ggw. auftretenden Pb-Verluste durch Verflüchtigung hauptsächlich au PbS zu setzen sind. (Metallurgie **2**. 536—39. 1905. Freiberg i. S. M d. Bergakademie.)

Organische Chemie.

James Campbell Brown, *Die kritische Temperatur und der einige Kohlenstoffverbindungen.* Vf. bestimmte die kritischen Te einigen organischen Substanzen. Die mit der Fl. gefüllte Röhre wurde in einem Luftbade erhitzt und die Temperatur abgelesen, b kus verschwand. Die Ergebnisse sind folgende:

Substanz:	Θ^0	Substanz:
Isopropylalkohol	243,47	*Propylisovaleriat*
Isobutylalkohol	277,63	*Isobutylisobutyrat*
Sek. Butylalkohol	265,19	*Isobutylbutyrat*
Isoamylalkohol	309,77	*Isoamylpropionat*
Tert. Amylalkohol	271,77	*Isobutylisovaleriat*
n. Heptylalkohol	365,3	*Isoamylbutyrat*
n. Oktylalkohol	385,46	*Äthylcaprylat*
Sek. Oktylalkohol	364,12	*Äthylenamylat*
n. Buttersäure	354,74	*o-Xylol*
Isobuttersäure	336,25	*m-Xylol*
n. Valeriansäure	378,87	*p-Xylol*
Isovaleriansäure	360,68	*Mesitylen*
Äthylisovaleriat	314,87	*Cymol*
Isoamylacetat	326,18	

Mit Hilfe dieser Zahlen wurden die Werte $\frac{M \cdot L}{\Theta}$ berechnet (

Chem. Soc. London **89**. 311—15. Februar. Liverpool. Univ.)

H. Cousin, *Über die Fettsäuren des Gehirnlecithins.* Das zur L Lecithin wurde aus bei niedriger Temperatur getrocknetem Ochse Angaben von THUDICHUM dargestellt, mit der Abänderung, daſs die verb. des Lecithins in Bzl.-Lsg. 48 Stdn. mit frisch gefälltem Silber das abgeschiedene AgCl u. CdO durch Filtration entfernt und das Abdestillieren des Bzl. isoliert wurde. Bei der Verseifung das Lecithi Natronlauge wurden Cholin, Glycerophosphorsäure u. ein Gemisch erhalten. Letzteres bestand aus einem Gemisch von 2 Tln. Palmi Stearin-, Ölsäure und Fettsäuren einer noch ungesättigteren Fettsäu Ölsäurereihe, auf die Vf. später zurückkommen wird. Das Gehirn bis auf die letztgenannten ungesättigten Fettsäuren also völlig de (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 225—30. 1/3. [7/2.*].) I

R. Ischidzu u. T. Inouye, *Über die Zersetzung des Urotropins tetramins).* Die Vff. studierten die quantitative Zers. des Urotro besonders durch SS. (kochende HCl und Essigsäure, verd. H_2SO_4 u Essig-, Milch-, Bernstein- u. Salicylsäure u. durch japanischen Sak fest, daſs bei Zers. durch SS. die C-Atome hauptsächlich in Forms übergehen, daſs bei mäſsiger Einw. von HCl oder Essigsäure bei

Zeitdauer je 2 Mol. NH_3 und Methylamin auf 1 Mol. Urotropin gebildet werden, daſs das Wesen der Rk. und die Menge der einzelnen Zersetzungsprodd. von der Menge der SS., ihrer Konzentration, der Einwirkungstemperatur u. der Einwirkungsdauer abhängig sind. Mit der Temperatur, der Zeitdauer u. der Konzentration der S. nimmt die B. von NH_3 zu, die B. von Methylamin ab. Die Menge des zu gewinnenden *Methylamins* ist so groſs, daſs eine praktische *Darst.* darauf gegründet werden kann. — Bei der Dest. des Urotropins mit verd. HCl oder H_2SO_4 findet sich im Destillat Formaldehyd (95 Tle. auf 100 Tle. Urotropin, theoretisch 128 : 100). — Bei Zers. mit *Saké* wirken in erster Linie die darin enthaltenen freien organ. SS., Bernsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure, doch sind wohl noch andere Ursachen der Zers. vorhanden.

In alkal. Fll. ist Urotropin beständiger als in neutralen; schon beim Kochen mit W. spaltet es Formaldehyd ab. — Beim Aufbewahren des Saké unter Urotropinzusatz wird eine nicht unbedeutende Menge Formaldehyd gebildet; aus derartigem Saké destilliert eine noch gröſsere Menge Formaldehyd ab, als gewöhnlicher Saké enthält. (Journ. of the Pharmac. Soc. of Japan **1906**. 1. Jan.) BLOCH.

Heinrich Goldschmidt und **Einar Sunde**, *Über Esterbildung.* In der vorliegenden Arbeit werden eine Reihe von Verss. besprochen, die über die Esterbildung mit A. bestimmter gleichartiger Beschaffenheit (gleichem geringen W.-Gehalt) ausgeführt worden sind, u. die ein Bild über die verschiedene Wrkg. von SS. als Katalysatoren geben. Der Einfluſs des W. machte sich dahin bemerkbar, daſs in allen Reihen die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender W.-Menge fallen. Zur Esterbildung sind *Essigsäure*, *Phenylessigsäure*, *Dichloressigsäure* und *Trichloressigsäure*, u. als Katalysatoren HCl, *Pikrinsäure* u. die letzteren beiden SS. herangezogen worden, die ihre Wrkg. in derselben Reihenfolge ausüben.

Diskussion der Resultate. Alle Verss. zeigen, daſs die Esterbildung im wesentlichen eine solche erster Ordnung ist, die jedoch durch die W.-B. etwas geändert wird. Der verzögernde Einfluſs des letzteren ist bei stärkerem Katalysator gröſser; der Abfall der Konstanten ist auch von der Natur der zu veresternden S. abhängig u. bei der Esterifizierung der *Dichloressigsäure* stärker als bei den übrigen SS. Das Verhältnis der mit $^1/_{10}$-n. Lagg. von HCl und *Pikrinsäure* erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für Veresterung der *Phenylessigsäure* ist 0,45 : 0,0508 = 8,8, für die der *Essigsäure* 1,15 : 0,11 = 10,5. Dieselben Verhältnisse für *Pikrinsäure* und Trichloressigsäure sind in alkoh. Lag. 0,0508 : 0,00587 = 8,6 und 0,11 : 0,011 = 10, während die letztere S. in wss. Lag. zu den starken gehört. Das gleiche Verhältnis für Tri- u. Dichloressigsäure bei Essigsäure ist 4,4. Die Vff. untersuchen nun, ob die Esterifizierungskonstanten, die unter der katalytischen Wrkg. verschiedener SS. erhalten werden, als Maſs der Ionenkonzentration und des Dissociationsgrades dieser SS. in alkoh. Lag. zu betrachten sind. Es stellt sich dabei allerdings heraus, daſs ein Zusammenhang besteht, daſs aber Proportionalität zwischen den Gröſsen nicht vorhanden ist. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten steigt schneller als das der Dissociationsgrade. Die Konzentration des Katalysators macht sich im Falle der HCl und wahrscheinlich auch bei *Sulfosalicylsäure* dahin geltend, daſs zwischen ihr u. Rk.-Geschwindigkeit ziemlich Proportionalität besteht; daraus ergibt sich, daſs zwischen der letzteren Gröſse u. der Konzentration der H-Ionen keine Proportionalität besteht, insofern die *K.* bei alkoh. HCl sehr von der Konzentration abhängt. Bei den schwächeren SS. tritt die Proportionalität nicht mehr auf, auch wenn eine Beziehung nicht zu verkennen ist.

In Versuchsreihen mit Zusatz von Anilinsalzen der Katalysatoren, welche durch besondere Konstanz der *k*-Werte ausgezeichnet sind, erkennt man, daſs dieser Zusatz die Geschwindigkeit herabdrückt, u. daſs in Übereinstimmung mit der Theorie

die Geschwindigkeit der Pikrinsäurewrkg. weniger als die der Tric einflufst wird. Im Gegensatz zu den Verss. ohne Salzzusatz blei der Geschwindigkeitskonstanten hinter dem der Dissociationsgrade bestätigen aber auch, dafs eine Beziehung zwischen Esterifizierun und Konzentrationen der H-Ionen aber keine Proportionalität bes chem. Ges. **39**. 711—25. 24/2. [27/1.] Christiana. Univ.-Lab.)

Maurice François, *Über die Darstellung des Acetamids.* D ROORDA SMIT (Bull. Soc. Chim. Paris **24**. 539), Dest. des neutr acetats unter n. Druck, liefert nur 28,1% Ausbeute an Acetamid, an NH_3 verloren gehen. Wie Vf. gefunden hat, verläuft die B. 2 Phasen; zuerst spaltet sich das neutrale Ammoniumacetat in D worauf das Diacetat unter Abspaltung von W. und Essigsäure in geht. Geht man anstatt vom neutralen vom sauren Ammoniumace die Ausbeute an Acetamid auf 45,3%; 54,77% des NH_3 gehen auc loren. Vermeidet man jedoch die Dest. der ammoniumacetatre Flüssigkeiten durch Verwendung eines Rückflufskühlers u. umgeht des gebildeten Acetamids, so läfst sich eine Ausbeute von 91,7% e Verlust von nur 9,26% NH_3. — Das vom Verfasser ausgearbeite folgendes. Man löst in einem grofsen Kolben 1060 g grob pulverisie sesquicarbonat in 2000 g Eg., verschliefst den Kolben mit einem bohrten Stopfen aus gebranntem Ton (Kautschuk wird von den A stark angegriffen), führt durch die eine Öffnung eine Sicherheitsr zweite ein Thermometer, durch die dritte ein im stumpfen W Trichterrohr und dichtet den Stopfen mittels Asbest und Gips. D Trichterröhre wird mit einem schräg aufwärts gerichteten Kühler mit einem abwärts gerichteten verbunden, ebenfalls unter Vermei schuk. Der erstere Kühler hat die Form eines LIEBIGschen Küh Innenrohr und geringem äufseren Kühlraum, an dem das Wasserei und dessen Kühlflüssigkeit nicht aus W., sondern zu Beginn der später aus Anilin besteht. Nachdem dieser ganz aus Glas herges kühler zu $^2/_3$ mit Eg. gefüllt u. die Röhre, aus der für gewöhnlich abfliefst, mit einem 60 cm langen Steigrohr verbunden ist, beginnt n inhalt zu erhitzen, u. zwar so lange, bis nichts mehr übergeht. Ma den Rückflufskühler durch einen anderen mit Anilin beschickten au Dest. fort, bis das Thermometer auf 220° gestiegen ist. Der Inhalt d kolbens besteht nunmehr aus reinem, kaum gelb gefärbten Acetamid 140 u. 222° übergehende Destillat ist nahezu reine Essigsäure, die Operation benutzt werden kann. — Das nach dem neuen Verf. ge amid ist reiner als das destillierte, da das bei der Dest. in gerin stehende Acetonitril bei dem neuen Verf. in dem Mafse, wie es en wird. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 230—37. 1/3. [7/2.*].) I

Peter Klason u. **Tor Carlson**, *Zur Kenntnis der Thioglykolsä* BEILMANN (LIEBIGs Ann. **339**. 351; C. **1905**. II. 25) zeigt die *Thioglykolsäure* aus Chloressigsäure und KSH keine Schwierigkeit; sogar in fast 100%iger Ausbeute erhalten, wenn man den sauren durch KSH teilweise in KS-übergeführten SH-Gruppe durch starke SK-Komplexes stärker zur Geltung kommen läfst, besonders ein me anwendet und also verfährt: Man setzt eine Lsg. von 100 g Chl 500 ccm W. allmählich unter Umrühren zu einer etwa 15%ig. Lsg. vor erhitzt $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade, setzt eine konz. Lsg. von 1 M

$BaCl_2$ u. danach etwa $1^1/_4$ Mol. 25%iges NH_3 zu, reibt, wenn nach einiger Zeit keine Kristallisation stattgefunden hat, mit dem Glasstab, schüttelt zugleich tüchtig, wäscht das ausgeschiedene Ba-Salz mit W., behandelt es mit dem Dreifachen seines Gewichts 12%ig. HCl, äthert dreimal aus u. fraktioniert im Vakuum. — Kp. bis 108°, D^{20}. 1,3253, Nadeln, F. 16,5°, Dissociationskonstante K. = 0,025. Kondensiert sich durch Wasserabspaltung (Vakuumdest.) zu verschiedenen Prodd. von Zus. zwischen der von kondensierter Thioglykolsäure und von *Thiodiglykolsäure* liegt. Eigenschaften einzelner isolierter Kondensationsprodd. sind im Original beschrieben (wahrscheinlich verhält sich auch Glykolsäure bei der Kondensation gleich).

Ba-Salz, $BaS{\cdot}CH_2{\cdot}COO + 3H_2O$; glänzende, tafelförmige, monosymmetrische Kristalle; 100 Teile W. von 17° lösen 0,85 Tle.; kristallisiert trotz der Schwerlichkeit bisweilen nicht aus (vielleicht infolge anfänglicher B. von (II), welches dann in das wl., laktonartige Salz $BaS{\cdot}CH_2{\cdot}COO$ übergeht). — Die Unters. der Sb- und As-Salzes ergab ein etwas anderes Resultat als dasjenige von Rosenheim und Davidsohn (Z. f. anorg. Ch. **41**. 231; C. **1904**. II. 1107). — Antimonsalz:

I. $S<\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix}$ II. $Ba<\begin{matrix}O{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}S\\O{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}S\end{matrix}>Ba$ III. $Sb<\begin{matrix}S{\cdot}CH_2{\cdot}O\\S{\cdot}CH_2{\cdot}O\end{matrix}$

entsteht aus Antimonchlorid (1 Mol.), gelöst in verd. HCl, u. Thioglykolsäure (2 Mol.) beim Konzentrieren im Vakuum oder durch Lösen von Sb_2O_3 in konz., wss. Lsg. von Thioglykolsäure; weifse, monosymmetrische Kristalle, wl. in k. W.; beim Versetzen der wss. Lsg. mit alkoh. KOH geht alles Sb in uni. Kaliumsalz monit über; das Sb ist somit nur schwach komplex gebunden. Arsensalz, $As(SCH_2CO_2H)_3$; aus einer Lsg. von As_2O_3 in HCl und reiner Thioglykolsäure: [illegible] brechende, rhombische(?) Kristalle, swl. in k. W., ll. in SS. — Platinsalz, $Pt(SCH_2CO_2H)_2$, *Platothioglykolsäure*, aus K_2PtCl_4-Lsg. und Thioglykolsäure, rote, krist., uni. in W. u. SS.; ll. in Alkalien; die meisten übrigen Salze dieser S. sind [illegible]. *Äthylester der Thioglykolsäure*, Kp_{17}. 55°, D^{15}. 1,0964. — *Amid;* aus dem Ester u. kons. NH_3 im zugeschmolzenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur unter N-Atmosphäre; weifse, schwach und unangenehm riechende Nadeln, F. [illegible]; W. u. A.; wird an der Luft bald zu Dithioglykolamid oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 732—38. 24/2. [15/2.].)

Peter Klason u. **Tor Carlson**, *Über die volumetrische Bestimmung von [illegible]schen Sulfhydraten und Thiosäuren.* Die Vff. zeigen, dafs die Rk. zwischen Sulfhydraten (*Merkaptanen*, *Thiophenolen und Thiosäuren*) und Jodlsg. unter gewissen Umständen quantitativ nach der Gleichung: $2R{\cdot}SH + J_2 = R_2S_2 + 2HJ$ verläuft (nur *Rhodanwasserstoff* verhält sich indifferent gegen J), dafs die Anwesenheit von Dicarbonat hierbei nicht nur überflüssig ist, sondern sogar Veranlassung geben kann zu einer mehr oder weniger weitergehenden höheren Oxydation, dafs [illegible]glykolsäure, Thiacetsäure), und dafs endlich die aromatischen Sulfhydrate starke SS. sind, dafs sie mit Alkalien in alkoh. Lsg. neutrale Salze geben, infolge dessen mit Alkali und Phenolphtaleïn als Indikator titriert werden können; bei den aliphatischen Sulfhydraten ist die Indikation undeutlich, und bei der [illegible]glykolsäure versagt die Titrierung der SH-Gruppe auch in alkoh. Lsg. — Zur Ausführung der Best. — bei aliphatischen Sulfhydraten ist die Best. schwierig, bei aromatischen, verläuft aber auch quantitativ — löst man nicht mehr als 0,5 Verb. in 100 ccm A. (es mufs so viel A. anwesend sein, dafs das entstehende Disulfid sich in Lsg. hält) und titriert direkt mit wss. $^1/_1$-n. Jodlsg. bis zu beginnender Gelbfärbung. — *Thiacetsäure* ist noch stärker als Essigsäure u. gibt schon

ration mit Alkalien in alkoh. Lsg. Durch kombinierte jodometrische und alkalimetrische Best. kann ein, wie es scheint, sich immer vorfindender Gehalt an Essigsäure in ihr bestimmt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 738—42. 24/2. [15/5.].) BLOCH.

Percival Smith Barlow, *Der osmotische Druck von Zuckerlösungen in Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.* (J. Chem. Soc. London **89**. 162—66. Februar. Cavendish. Lab. Cambridge. — C. **1906**. I. 455.) SACKUR.

H. P. Barendrecht, *Enzymwirkung II.* Im Ref. S. 823 muſs der Satz Zeile 31 von oben und folgende lauten: Auf Rohrzucker wirkt das Invertin der Milchzuckerhefe (strahlende Glucose allein) anders als das der gewöhnlichen Hefe (strahlende Glucose und Lävulose). BLOCH.

Samuel Chadwick, John Edwin Ramsbottom u. **David Leonard Chapman**, *Die Wirkung von ultravioletttem Licht auf feuchtes und trockenes Kohlendioxyd.* (cf. S. 339.) Trockenes CO_2 wird durch ultraviolettes Licht teilweise in CO u. O zerlegt. Unter den gewählten Versuchsbedingungen lieſs es sich nicht feststellen, ob der entwickelte O zum Teil aus Ozon besteht. Feuchtes CO_2 wird nicht zersetzt. Der Einfluſs des W.-Dampfes scheint auf der Wrkg. zu beruhen, welche er auf die Schwingungen der Elektronen in den Atomen der Molekeln ausübt. Die von CHAPMAN u. BURGESS entdeckte Induktionsperiode einer Mischung von Cl und H bestätigt diese Hypothese. (Proceedings Chem. Soc. **22**. 23. [18/1.*].) SACKUR.

Ezio Comanducci, *Über die Löslichkeit der Harnsäure in Kieselsäure, in Natriummetasilikat und in destilliertem Wasser.* Destilliertes W. löst im Verlaufe eines Tages gröſsere Mengen von Harnsäure (Präparat von KAHLBAUM, Harngries, Nierensteine) als W., das 0,076 ‰ SiO_2 oder 0,120 ‰ Na_2SiO_3 enthält. Die von V. GAUTHIER angegebene Löslichkeit der Harnsäure in dem Mangiatorellawasser (Calabria, Avanti! 1904. 15. September) ist möglicherweise durch die langsame Zers. der Harnsäure während des Vers. und der successiven Lösung der Spaltprodd. erklärbar. (Boll. Chim. Farm. **45**. 108—11. Febr. 1906. [Dezbr. 1905.] Neapel Ist. Chim. Farm. R. Univ.) RONA.

E. Mohr, *Zweite Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion.* (Vgl. J. f. pr. Chem. [2] **72**. 297; C. **1905**. II. 1534.) *Über die Einwirkung von kalten, verdünnten Alkali- und Erdalkalilaugen auf Phenylisocyanat.* VAN DAM und ABERSON (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 318; C. **1901**. I. 214) haben angegeben, daſs *Phenylisocyanat*, $C_6H_5 \cdot N : CO$, bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien nur sehr langsam verseift wird. Diese Angabe gründet sich auf die Beobachtung, daſs unter den angegebenen Verhältnissen keine oder nur spurenweise B. von Carbonat erfolgt. Nun hat aber der Vf. gefunden (J. f. pr. Chem. [2] **71**. 147; C. **1905**. I. 818), daſs beim Schütteln von Phenylisocyanat mit überschüssiger eiskalter, sehr verd. Kalilauge der stechende Geruch des Phenylisocyanats im Verlaufe weniger Minuten vollständig verschwindet. Diese Sachlage wird jetzt vom Vf. aufgeklärt. Die Einw. der Alkalien auf Phenylisocyanat verläuft in zwei Phasen, z. B.:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 \cdot N : CO + Ba(OH)_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2)_2Ba,$$
$$\text{II.}\quad (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2)_2Ba + H_2O = 2C_6H_5 \cdot NH_2 + BaCO_3 + CO_2.$$

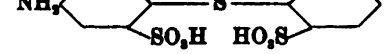
Die erste Rk., B. von *phenylcarbaminsaurem* Salz, vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, die zweite hingegen, die Verseifung des phenylcarbaminsauren Salzes, viel langsamer; bei Siedetemperatur verläuft auch sie sehr schnell.

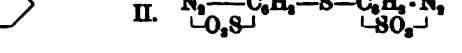
Eine frisch bereitete Lsg. von phenylcarbaminsaurem Salz gibt mit Chlorkalk keine Anilinrk., und die ältere Angabe des Vfs. über den positiven Ausfall dieser Rk. bezog sich auf Phenylcarbaminatlsgg., welche entweder schon mehrere Stunden alt oder angesäuert und wieder alkal. gemacht worden waren.

Das *phenylcarbaminsaure Barium*, bezüglich dessen Darst. u. Analyse auf das Original verwiesen sei, enthält mindestens 1 Mol. Kristallwasser; trocknet man das Salz bei 100—110°, so hinterbleibt fast reines Bariumcarbonat.

Bei der Einw. von SS., selbst CO_2, auf phenylcarbaminsaures Barium erfolgt Zerfall in Anilin und Kohlensäure; eine Rückbildung von Phenylisocyanat findet auch nicht spurenweise statt. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 177—91. 10/2. [8/1.] Heidelberg. Univ.-Lab.) PRAGER.

Otto Schmidt, *Die Sulfurierung des Thioanilins.* Das *Thioanilin* von MERZ und WEITH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 389) (*p,p*$_1$-*Diaminophenylsulfid*) geht in schwefelsaurer Lsg. mit k. rauchender H_2SO_4 leicht in die *p,p*$_1$-*Diaminophenylsulfid-o,o*$_1$-*disulfosäure* (I.), ein weifses Pulver, über. In Bezug auf die eintretenden SO_3H-Gruppen wird also auch hier die dirigierende Wirkung des S-Atomes durch die Wirkung der teilweise in m-Stellung, also nach demselben Platze, dirigierenden Aminogruppe verstärkt (vergleiche ARMSTRONG und BERRY, C. **1900**. II. 371; HOLLEMAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 206; C. **1901**. II. 287). Die Säure entsteht auch, wenn man p-nitrochlorbenzol-o-sulfosaures Na mit einer Lsg. von kristallis. Na_2S behandelt und die Fl., welche p,p$_1$-Dinitrophenylsulfid-o,o$_1$-disulfosäure enthält, mit Zinkstaub und HCl reduziert, und geht mit Nitrit u. HCl in das *Dianhydrid der p,p*$_1$-*Bisdiazophenylsulfid-o,o*$_1$-*disulfosäure*, $C_{12}H_6O_6N_4S_2 + {}^1/_2 H_2O$ (II.),

I. 

II. 

über; bronzefarbene, lichtempfindliche Blättchen, verpuffen bei 120—123°, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr beständig gegen W., A. und Methylalkohol; l. in kons. HNO_3 unter B. eines Diazoniumnitrats und unter Sprengung des Ringes des cyklischen Diazoniumsulfonats; beim Einlaufen dieser Lsg. in W. bildet sich das cyklische innere Diazoniumsalz zurück; wegen der grofsen Beständigkeit der Substanz ist zur *Best. des Diazostickstoffs* die Methode von TRÖGER u. EWERS (J. f. pr. Chem. [2] **62**. 372; C. **1901**. I. 173) etwas modifiziert worden (vgl. das Original). Behandelt man die Diazoverb. nach GATTERMANN mit schwefliger S. und Cu-Pulver und schmilzt den trockenen organischen Rückstand mit KOH, so lassen sich Thiobrenzkatechin, o,o$_1$-Dioxyphenylsulfid und Brenzkatechin als Spaltprodd. nachweisen; sie dienen als Beleg für die Richtigkeit der angegebenen Formel der Disulfosäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**. 611—16. 24/2. [22/1.] Bonn. Chem. Ind. d. Univ.) BLOCH.

Wm. Lloyd Evans, *Über das Verhalten von Benzoylcarbinol gegen Alkalien und oxydierende Agenzien.* (Vgl. ZINCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 635; LIEBIGs Ann. **216**. 311.) Vf. hat das Verhalten des Benzoylcarbinols gegen oxydierende Agenzien unter den verschiedensten Versuchsbedingungen quantitativ untersucht und die NEFschen Voraussetzungen (LIEBIGs Ann. **335**. 247; C. **1904**. II. 1284) vollkommen bestätigt gefunden. Von besonderer Wichtigkeit für die Erklärung des Reaktionsverlaufes ist das Verhalten des *Benzoylformaldehyds* gegen oxydierende Agenzien unter wechselnden Bedingungen. Bei der Unters. dieser Verb. wurden die folgenden Tatsachen ermittelt: A. Benzoylformaldehyd gibt mit frisch gefälltem HgO oder Ag_2O, allein oder bei Ggw. kaustischer Alkalien, nur Benzoesäure und

CO_2. Daſs bei dieser Oxydation die intermediäre B. von Mandel- und Benzoylameisensäure ausgeschlossen ist, zeigten besondere Verss. mit diesen SS. — B. Sowohl bei Einw. von CuO u. kaustischen Alkalien, als auch bei Einw. von Ferricyankalium u. KOH entsteht aus Benzoylformaldehyd praktisch nur r-Mandelsäure. — C. Mit wss. $KMnO_4$ gibt Benzoylformaldehyd in der Kälte praktisch nur Benzoesäure, bei Ggw. kaustischer Alkalien entstehen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen annähernd gleiche Mengen Benzoylameisensäure, Benzoesäure u. CO_2. Es steht fest, daſs Benzoylformaldehyd zunächst durch eine Benzilumlagerung in r-Mandelsäure übergeht, und daſs aus dieser Benzoylameisensäure gebildet wird. Eine direkte Oxydation des Benzylformaldehyds zur Säure findet nicht statt. Die Menge der gebildeten Benzoylameisensäure ist von der Konzentration des angewandten Alkalis abhängig (r-Mandelsäure wird durch überschüssige alkal. $KMnO_4$-Lsg. quantitativ in Benzoylameisensäure übergeführt. Dies ist die beste Methode zur Darst. dieser S.).

Die einzig mögliche Interpretation dieser Resultate ist die folgende: Benzoylformaldehyd wird teilweise in CO und Benzaldehyd dissociiert:

$$O : C(C_6H_5)CHO \rightleftharpoons C_6H_5CHO + \overline{=}CO.$$

Die Dissociationsprodd. in ihrer aktiven molekularen Form vereinigen zu dem Additionsprod. $C_6H_5CH(\overset{O}{\diagdown\diagup})C : O$, das durch Hydrolyse in r-Mandelsäure übergeht:

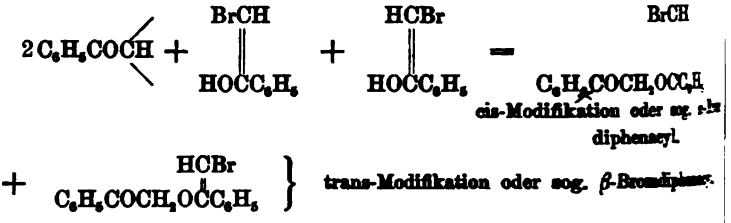
$$C_6H_5 \cdot CH(\overset{O}{\diagdown\diagup})C(O) \longrightarrow + H \cdot OH = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH.$$

Die relative Geschwindigkeit, in der die Dissociationsprodd. zu Benzoesäure u. CO_2 oxydiert werden, ist in den Fällen A, B und C verschieden. Benzaldehyd u. CO reagieren bekanntlich sehr leicht mit den Oxyden von Hg u. Ag u. werden bei Ggw. dieser Reagenzien vollkommen oxydiert, bevor sie sich unter B. von r-Mandelsäure vereinigen können (Fall A). Bei Ggw. von Alkalien u. Cuprihydroxyd oder von Ferricyankalium tritt, da diese sehr schwache Oxydationsmittel sind, nur eine Benzilumlagerung, d. h. die B. von r-Mandelsäure ein (Fall B). Wird $KMnO_4$ ohne Alkalien angewendet, so tritt keine Umlagerung zu r-Mandelsäure ein. Bei Ggw. von Alkalien aber (Fall C) werden ca. 50% der Dissociationsprodd. des Benzoylformaldehyds oxydiert und ca. 50% in r-Mandelsäure umgewandelt.

Von den im experimentellen Teil beschriebenen Verss. sei nur die Darst. von *Benzoylcarbinol* erwähnt. Infolge der groſsen Empfindlichkeit dieser Verb. gegen alkal. Agenzien werden nach den bekannten Methoden nur sehr geringe Ausbeuten erhalten. Vf. benutzte deshalb die folgende Methode. Rohes Bromacetophenon wird durch Erhitzen mit Eg. und geschmolzenem Natriumacetat in Benzoylcarbinolacetat übergeführt u. die zwischen 145 u. 155° (10—15 mm) übergehenden Anteile des rohen Acetats (80% der Theorie) werden durch 12-stündiges Kochen mit 17 Tln. W. verseift. Aus 89 g Acetat wurden so 49 g reines Benzoylcarbinol (F. 85—86°) erhalten.

II. Teil. *Über das Verhalten des Benzoylcarbinols gegen Alkalien. Eine Nachprüfung der Unters. von Paal und Schulze über die α- und β-Halogendiphenacyle.* Nach Paal und Schulze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2386. 2405. 2415. 2425; C. **1903**. II. 496. 499. 501. 502) entstehen aus Monohalogenacetophenonen bei Einw. verschiedener Reagenzien, besonders bei Einw. von alkoh. KOH oder Natriumäthylat groſse Mengen der sogenannten raumisomeren α- u. β-Halogendiphenacyle. Da es möglich erschien, daſs aus Oxyacetophenon (Benzoylcarbinol) analog raumisomere α- und β-Oxydiphenacyle entstehen, versuchte Vf., diese Verbb. zunächst direkt aus den α- u. β-Bromdiphenacylen zu synthetisieren. Da diese Verbb. von

dem wirklichen γ-Bromdiphenacyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, durch... schieden sind, u. bei den Jodderivaten auch noch ein viertes Isomeres, das sogen. δ-Joddiphenacyl isoliert wurde, erteilen PAAL und SCHULZE ihrer α- und β- die Diënolformel $C_6H_5 \cdot C(OH) : CBr \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$, bei der 4 verschiedene ... isomere möglich sind. Gegen diese Formel spricht, daſs in den α-, β- u. ... 1. niemals die Ggw. von OH-Gruppen nachgewiesen werden konnte, 2. die ... Verbb. durch Austritt von W. nicht in Furfuranderivate übergehen, und daſs ... α- und β-Verbb. nicht in das wirkliche γ-Bromdiphenacyl oder umgekehrt ... auch in eines der raumisomeren Dibenzoyläthylene umgewandelt werden kann. Des weiteren fand Vf., daſs ein starker Geruch nach Bromacetophenon ... wenn trockener Halogenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf eine ... Lagg. von α- und β-Bromdiphenyl einwirkt, und daſs α- u. β-Bromdiphenacyl ... Einw. von geschmolzenem Natriumacetat in Eg. bei 100° Benzoylcarbinolacetat ... zwar 66—68% der für 2 Mol. berechneten Menge geben. Auch die isomeren ... und β-Acetoxydiphenacyle, sowie β-Oxydiphenacyl, geben bei gleicher Behandlung ... groſse Mengen Benzoylacetat, während γ-Bromdiphenacyl quantitativ in Dibenzoyläthylen übergeht. Aus diesen Tatsachen schlieſst Vf., daſs die Rk. zwischen Bromacetophenon u. Natriumäthylat in der folgenden Weise zu erklären ist: Die Dissociation von Bromacetophenon wird Benzoylmethylen gebildet. Mit diesem reagiert unverändertes Bromacetophenon, und zwar in der Enolform. Dabei entstehen zwei raumisomere *α-Phenacyloxy-ω-bromstyrole:*



(Vf. behält vorläufig die alte Nomenklatur bei.) Für die alten Formeln ... nur die Umwandlung von α- u. β-Bromdiphenacyl in Diphenacyl durch Reduktion mit Zinkstaub u. A. Vf. fand bei Wiederholung des Vers., daſs nur ca. 1% Diphenacyl gebildet werden und annähernd die gleiche Menge Acetophenon. Als Hauptprod. der Reduktion ist ein nicht flüchtiges Öl, das wahrscheinlich ... *acyloxystyrol*, $CH_2 : C(C_6H_5)OCH_2COC_6H_5$, darstellt. Die B. kleiner Mengen Diphenacyl aus α-Phenacyloxystyrol ist leicht zu erklären, da auch das analoge Oxyacetophenon, $CH_2 : C(C_6H_5)OC_2H_5$ (CLAISEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 29. 2927. 97. I. 285), sich beim Erhitzen in C-Äthylacetophenon umlagert. Sodann fand Vf., daſs ein Gemisch von Bromacetophenon u. Acetophenon beim Erhitzen mit ... NaOH im Rohr auf 100° unter anderen Prodd. ziemliche Mengen Diphenacyl gibt. Die Existenz des sogenannten δ-Joddiphenacyls von PAAL und SCHULZE ist für äuſserst zweifelhaft. Es ist wahrscheinlich reine β-Verb., da es ganz die gleichen Rkk. und Derivate gibt, wie diese und praktisch die gleiche Krystallform besitzt.

Vf. beabsichtigt, diese Verbb. noch weiter zu untersuchen und die Untersuchung auf die entsprechenden Verbb. der aliphatischen Reihe auszudehnen.

Experimentelles. *β-Acetoxydiphenacyl* (F. 98°), das nach PAAL u. SCHULZE durch Einw. von Silberacetat und Essigsäure auf β-Bromdiphenyl entsteht, ist am leichtesten durch 3-stündiges Erhitzen eines Gemisches aus 4 g β-Bromdiphenacyl, 3,82 g Kaliumacetat und 40 ccm absol. A. im Rohr auf 100° erhalten. Nach PAAL und SCHULZE gibt α-Bromdiphenacyl kein entsprechendes ...

mere, hochschm. Verbb. $(C_8H_6O)_4$, die Bisanhydrooxydiphenacyl oder Tetrabenzoyltetramethylen genannt wurden. Die B. einer solchen Verb. aus cis-*α*-Phenacyloxy-*ω*-bromstyrol (Formel siehe oben) durch Abspaltung von HBr ist leicht zu erklären. Vf. sieht hauptsächlich aus diesem Grunde das *α*-Bromdiphenacyl als cis-Modifikation an. Bei Einw. von alkoh. Kaliumacetat auf *α*-Bromdiphenacyl erhielt Vf. ein vollkommen abweichendes Resultat. Als Reaktionsprod. entsteht ein dickes, gelbes, nicht kristallisierbares Öl, das als rohes *α-Acetoxydiphenacyl* anzusehen ist, da es beim Erhitzen mit Natriumacetat u. Essigsäure auf 120—130° analog wie die *β*-Verb. beträchtliche Mengen Benzoylcarbinolacetat gibt. — *β-Oxydiphenacyl*, $C_{16}H_{14}O_3$, kann in kristallisierter Form erhalten werden aus *β*-Bromdiphenacyl (in schlechterer Ausbeute auch aus der *α*-Verb.) durch Erhitzen mit einer methylalkoh. Lsg. von 1,5 Mol. Kaliumformat auf 100°. Mkr. Nadeln (aus h. Bzl.), F. 175—178°, swl. in k. Bzl. u. Ä. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° geht es in *β*-Acetoxydiphenacyl über. — Durch Einw. kaustischer Alkalien auf Oxyacetophenon konnte *β*-Oxydiphenacyl nicht erhalten werden. (Amer. Chem. J. **35**. 115—44. Febr. Univ. of Chicago. Kent Chem. Lab.) ALEXANDER.

Chr. Rudolph, *Über die Darstellung von Salicylsäure aus o-Kresol und ein neues Verfahren zur Herstellung von Aurin.* Beim Eintragen von $KClO_3$ in eine 220° h. Lsg. von *o-Kresol* in sehr konz. KOH bei Ggw. von Cu entsteht *Salicylsäure*, ebenso aus o-Kresol, KOH und Na_2CrO_4 bei 210—240°. — Erhitzen von o-Kresol mit Na_2CrO_4 in konz. NaOH auf 170—190° unter Druck führt zu einem der Rosolsäure ähnlichen Farbstoff. Wahrscheinlich entsteht zunächst aus dem o-Kresol Salicylaldehyd, der sich mit 2 Mol. o-Kresol zu einem Trioxytriphenylmethan kondensiert; diese Leukoverb. wird durch das Na_2CrO_4 zu dem mit dem Aurin isomeren Farbstoff oxydiert. — Analog entsteht aus 1 Mol. *p-Kresol* u. 2 Mol. Phenol mit Na_2CrO_4 in 32%ig. NaOH bei 180° unter Druck *Aurin*. (Z. f. angew. Ch. **19**. 384—85. 2/3. [10/1.] Offenbach.) BLOCH.

Paul Gaubert, *Künstliche Färbung der Phtalsäurekristalle.* Ausführliche Schilderung der S. 930 beschriebenen Verss. (Bull. Soc. franç. Minéral. **28**. 286 bis 304. Dez. 1905.) HAZARD.

Ch. Moureu u. I. Lazennec, *Kondensation der Acetylennitrile mit den Phenolen. Allgemeine Methode zur Synthese der β-substituierten β-Oxyphenylakrylsäurenitrile.* (Vgl. S. 651 u. 912). Die Acetylennitrile, R·C ⋮ C·CN, bilden, wie mit den Alkoholen, so auch mit den Phenolen analoge Additionsprodd. Man löst 1 Atom Na in einem Überschuſs (40—50 Tln.) des betreffenden Phenols h. auf, erhitzt die Fl. auf 120°, setzt 1 Mol. Acetylennitril hinzu, erhält das Gemisch einige Stunden auf etwa 140°, destilliert das überschüssige Phenol im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in Bzl. auf, wäscht die Lsg. mit verd. Natronlauge und verarbeitet sie in üblicher Weise. Dargestellt wurden folgende Verbb.: *β-Amyl-β-phenoxyakrylsäurenitril*, $C_5H_{11}\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CN$, Kp_{15}. 175—178°. — *β-Hexyl-β-o-kresoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_{13}\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CN$, Kp_{15}. 195—196°. — *β-Phenyl-β-phenoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CN$, F. 85—86°. — *β-Phenyl-β-o-kresoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CN$, F. 104—105°. — *β-Phenyl-β-thymoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C[OC_6H_3(CH_3)(C_3H_7)]:CH\cdot CN$, Kp_{11}. 226—229°. — *β-Phenyl-β-guajakoxyakrylsäurenitril*, $C_6H_5\cdot C(OC_6H_4\cdot OCH_3):CH\cdot CN$, F. 90—91°.

Die Konstitution dieser Verbb. ergibt sich aus ihrer Hydrolyse. *β*-Phenyl-*β*-phenoxyakrylsäurenitril, z. B., wird durch sd. alkoh. Kalilauge gemäſs der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot C(OC_6H_5):CH\cdot CN + 3H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3 + C_6H_5OH + NH_3 + CO_2$$

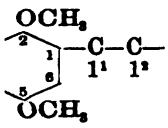
in Acetophenon und Phenol gespalten, wobei es größtenteils zuvor in [illegible] β-äthoxyakrylsäurenitril übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 450—51. [illegible] Dü[illegible]

Paul Sabatier und **A. Mailhe**, *Synthesen von tertiären Alkoholen, aus vom p-Methylcyklohexan.* Das Methylcyklohexanon-1,4 reagiert energisch mit Organomagnesiumverbb. RMgBr unter B. von tertiären Alkoholen der allgem. Formel $CH_3 \cdot CH<(CH_2 \cdot CH_2)_2>C(OH) \cdot R$. — Jodmethyl führt zum *Dimethyl-cyklohexanol-4*, F. 50°, Kp. 170° (C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 21; C. [illegible] 482). Durch Einw. von $ZnCl_2$ auf diesen A. entsteht ein *Dimethyl-1,4-cyklohexen*, bewegliche Fl. vom Geruch des Cyklohexens, Kp. 125° (korr.), D^0_4. 0,[illegible] 0,8111, n_D^{14} = 1,451, Mol.-Refr. = 36,5 (ber. 36,4). — Aus Jodäthyl erhält man in guter Ausbeute *Methyl-1-äthyl-4-cyklohexanol-4*, angenehm riechende Fl., Kp. [illegible] D^0_4. 0,9225, D^{16}_4. 0,9130, n_D^{16} = 1,460, Mol.-Refr. = 42,6 (ber. 42,9). [illegible] Kp. 197°, Geruch fruchtartig. *Phenylurethan*, Nadeln, F. 123°. *Äthylen-KW-stoff* erhalten durch Einw. von $ZnCl_2$ auf den A., Kp. 149° (korr.), D^0_4. 0,[illegible] 0,8169, n_D^{16} = 1,453, Mol.-Refr. = 41,0 (ber. 41,0). Durch Hydrierung mit H von Ni bei 180° geht dieser KW-stoff in *Methyläthylcyklohexan-1,4*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 147° (korr.), D^{15}_4. 0,7884, n_D^{15} = 1,435, Mol.-Refr. = (ber. 41,4), über. — Propyljodid gibt bereits Veranlassung zu einer Nebenr. d. l'Acad. des sciences **141**. 298; C. **1905**. II. 751), bestehend in der Hauptsache aus Propylen u. p-Methylcyklohexanol. *Methyl-1-propyl-4-cyklohexanol-4*, farblose, kampferartig riechende Fl., Kp_{20}. 97°, bildet sich dagegen nur in mäßiger Ausbeute. Durch Einw. von $ZnCl_2$ entsteht der *Äthylen-KW-stoff* $C_{10}H_{18}$, Kp. 168—170° (korr.), D^0_4. 0,8387, D^{16}_4. 0,8270, n_D^{16} = 1,455, Mol.-Refr. = 45,3 (ber. 45,6). — Isopropyljodid liefert gleichfalls nur eine geringe Menge des n. Reaktionsprod., des *Methyl-1-isopropyl-4-cyklohexanol-4*, Kp_{20}. 94°. Der aus diesem A. durch Einw. von $ZnCl_2$ entstehende Äthylen-KW-stoff $C_{10}H_{18}$, Kp. 166—167°, scheint mit *Menthen* [illegible] zu sein. — Isobutylbromid bildet fast ausschließlich Butylen und Methyl-p-hexanol. — Beim Isoamylbromid ist die Ausbeute an n. Reaktionsprodukt wesentlich bessere. *Methyl-1-isoamyl-4-cyklohexanol-4*, farblose, angenehm riechende Fl., Kp_6. 125°, D^0_4. 0,9043, D^{16}_4. 0,8937, n_D^{16} = 1,4615, Mol.-Refr. = 56,5 (ber. Bildet bei der Einw. von $ZnCl_2$ den *Äthylen-KW-stoff* $C_{12}H_{22}$, wenig angenehm riechende Fl., Kp. 210° (korr.), D^0_4. 0,8333, D^{16}_4. 0,8213, n_D^{16} = 1,458, Mol.-Refr. = 55,1 (ber. 54,8). — Sek. Oktyljodid liefert neben Okten vom Kp. 122° n. Methyl-p-cyklohexanol nur 25% des *Methyl-1-oktyl-4-cyklohexanol-4*, farblose, wenig angenehm riechende Fl., Kp_6. 150° unter geringer Wasserabspaltung, D^0_4. 0,8543. — Isobenzol reagiert glatt unter B. von *Methyl-1-phenyl-4-cyklohexanol-4*, angenehm aromatisch riechende Prismen, F. 64°, Kp_6. 145° unter geringer Zers. *Phenylurethan*, Prismen, F. 135°. *Methyl-1-phenyl-4-cyklohexen-4*, farblose Fl., Kp_{20}. 14[illegible] 0,9846, D^{14}_4. 0,9716, n_D^{14} = 1,555, Mol.-Refr. = 56,7 (ber. 56,2). — Benzyljodid endlich liefert ebenfalls in guter Ausbeute *Methyl-1-benzyl-4-cyklohexanol-4*, aromatisch riechende Fl., Kp_6. 159° unter geringer Zers. *Phenylurethan*, Nadeln. *Äthylen-KW-stoff* $C_{14}H_{18}$, angenehm riechende Fl., Kp_{20}. 160°, D^0_4. 0,9[illegible] 0,9567, n_D^{16} = 1,542, Mol.-Refr. = 61,2 (ber. 60,7). (C. r. d. l'Acad. des sc. **142**. 438—40. [19/2.*].) Dü[illegible]

F. Rochussen, *Terpene und ätherische Öle.* Fortschritte im Jahre 1905. [illegible] Ztg. **30**. 185—89. 3/3.) Bu[illegible]

Hugo Kauffmann, *Über fluorogene Gruppen. Ein Beitrag zur Theorie der Partialvalenzen.* Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind zum Teil bereits [illegible] Chem. Ztschr. **4**. 289; C. **1905**. II. 965 und 1308 und Ber. Dtsch. chem. Ges. [illegible]

:. **1905.** I. 864—66 referiert worden. Nachzutragen sind noch folgende theoretische Ergebnisse: Phenyl in 1^1-Stellung (s. nebenstehende Formel) schwächt oder verhindert die Fluoreszenz, Phenyl in 1^2-Stellung begünstigt sie dagegen. Es zeigt sich ferner, daſs sowohl Carbonyl, als auch die Äthylenbindung um so stärkerere fluorogene Eigenschaften äuſsert, je mehr Partialvalenz zu ihrer Bindung an das Luminophor verıt ist, und daſs überhaupt die stärkere Beanspruchung der Partialvalenz eines ›phoren Benzolringes die Bedingung für den fluorogenen Charakter eines ıophors ist.



xperimenteller Teil. (Bearbeitet von **Adolf Grombach.**) (Vgl. l. c.) *lhydrazon des 2-Methoxy-5-oxybenzophenons*, $(CH_3O)(OH)\cdot C_6H_3\cdot C(:N_2HC_6H_5)\cdot$ Farblose Nadeln aus A. F. 144°. — *2,5-Dimethoxybenzophenonoxim*, $)_2C_6H_3\cdot C(:NOH)\cdot C_6H_5$. Aus dem Keton mit alkal. Hydroxylaminlsg. Es hen zwei offenbar *geometrisch isomere Oxime*. Kristalle aus A., unl. in k., g. Natronlauge. F. 136° (liefert mit H_2SO_4 Dimethylgentisinsäure) u. Kristalle, l %ig. Natronlauge. F. 117°. (Liefert mit H_2SO_4 Benzoesäure.) — *2,5-Dixybenzophenonchlorid* (*2,5-Dimethoxydiphenyldichlormethan*), $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot CCl_2\cdot$ Aus 24 g Keton und 22 g PCl_5 beim Erwärmen. Farblose Säulen aus A. sich an der Luft allmählich, langsam mit k., schnell mit h. W. — *2,5-Dixybenzophenonphenylimin*, $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot C(:NC_6H_5)\cdot C_6H_5$. Aus vorstehendem id beim Mischen mit Anilin. Citronengelbe Nadeln aus A., wl. in k. A., zll. l. F. 146°. Wird durch verd. HCl schon in der Kälte gespalten. — *2,5-Dixy-4'-dimethylaminotriphenylmethan*, $(CH_3O)_2\cdot C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. Aus Dimethoxybenzophenonchlorid (10 g) und Dimethylanilin (16 g) beim Erhitzen. ose Kristalle aus A. F. 112°. — *2,5-Dimethoxybenzophenonpinakon*, $[(CH_3O)_2\cdot C(OH)(C_6H_5)—]_2$. Aus Dimethoxybenzophenon (10 g) durch Reduktion mit taub (30 g) und Eg. (60 g). Nadeln aus A. F. 162°.

Methyl-2,5-dimethoxydiphenylcarbinol, $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)(CH_3)OH$. Aus Di›xybenzophenon und Magnesiumjodmethyl. Kristalle vom F. 65°, ll. in den en Lösungsmitteln, zwl. in Lg. H_2SO_4 gibt Blaufärbung. Spaltet mit HCl b und liefert *1-Phenyl-2,5-dimethoxystyrol*, $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)=CH_2$. Hells Öl. Kp_{21}. 207°. Addiert 1 Mol. Brom. Das Prod. spaltet leicht HBr ab. *thyläther des 2,5-Dimethoxytriphenylcarbinols*, $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2OC_2H_5$. Aus entsprechenden Carbinolchlorid mit Natriumalkoholat. Weiſse Kristalle aus ?. 85—86°, l. in H_2SO_4 mit smaragdgrüner Farbe. Wird durch alkoh. HCl hlich reduziert zu *2,5-Dimethoxytriphenylmethan*, $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)_2$. se Nadeln. F. 104°. Aus sehr konz., überkalteter, alkoh. Lsg. kristallisiert *zweite Modifikation* in Blättchen vom F. 84°.

Phenylacetylhydrochinondimethyläther (*2,5-Dimethoxydesoxybenzoin*), $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot$ $)H_2\cdot C_6H_5$. Aus 10 g Hydrochinondimethyläther und 10 g Phenylessigsäureid in 10 g CS_2 mit 10 g $AlCl_3$ unter Kühlung. Hellgelbe Kristalle aus Lg.)°. Kp_{16}. 226—227°. Fluoresziert namentlich in Butylalkohol sehr schön blauıt, ll. in Bzl., Ä., Chlf. u. Eg. In diesen Lösungsmitteln fluoresziert es nicht. ırt mit Magnesiumbrombenzol das vorher beschriebene Dimethoxydiphenylylcarbinol. Analog entsteht mit Magnesiumbenzylchlorid *2,5-Dimethoxyphenylızylcarbinol* (Öl), das ohne weiteres in Ä. mit HCl in *2,5-Dimethoxy-1'-benzyl-*m, $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)=CHC_6H_5$, übergeführt wurde. Hellgelbes, dickes Kp_{15}. 278°. Fluoresziert in den gewöhnlichen Lösungsmitteln violett bis blau. *Palmitylhydrochinondimethyläther*, $(CH_3O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$. Aus 8,5 g Hydrondimethyläther und 15 g Palmitinsäurechlorid in 10 g CS_2 mit 8 g $AlCl_3$. talle aus A. F. 44°, ll. in Bzl., Ä., Chlf. Fluoresziert nur in alkoh. Lösungs-

mitteln. — *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{16}N_2O_2$. Weifse Kristalle aus A. F. [illegible] *2,5-Dimethoxyphenylglyoxylsäureester*, $(CH_3O)_2C_6H_3CO \cdot COOC_2H_5$. Aus [illegible] chinondimethyläther, 10 g Äthoxalylchlorid, 12 g CS_2 und 12 g $AlCl_3$. [illegible] Blättchen aus Lg. F. 38°. Kp_{11}. 200°, ll. in den meisten Lösungsmitteln.

Dimethylgentisinsäureamid, $(CH_3O)_2C_6H_2 \cdot CONH_2$. Aus 36 g Hydrochinondimethyläther, 20 g Harnstoffchlorid, 36 g CS_2 und 36 g $AlCl_3$. Nadeln aus W. 140°, ll. in sd., wl. in k. W., ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A. und Ä. Die in Alkoholen, W. u. Eg. fluoresziert. — *Dimethylgentisinsäurenitril*, $(CH_3O)_2C_6H_2 \cdot CN$. Aus dem Amid (5 g) mit PCl_5 (8 g). Weifse Nadeln aus A. F. 82°, ll. in Chlf., zwl. in A., swl. in Lg. Die Lsg. in Alkoholen und Eg. fluoresziert. — *Dicyanhydrochinondimethyläther*, $C_{10}H_8O_2N_2$. Aus Dicyanhydrochinon durch Methylierung mit Methylsulfat. Hellgelbe Nadeln aus Eg. oder A. F. 220–221°, in den meisten Lösungsmitteln. Zeigt starke Fluoreszenz und Luminescenz. — *Dimethylgentisinsäure* (*Dimethylhydrochinoncarbonsäure*), $(CH_3O)_2C_6H_2 \cdot COOH$. Aus dem Amid durch Erwärmen mit 20 %ig. Kalilauge. Weifse Nadeln. F. 76°, [illegible] und Eg., wl. in W. Fluoresziert stark. — *Äthylester*, $C_{11}H_{14}O_4$. Fl. [illegible] Kp_{14}. 167—168°, D^{26}_{26}. 1,1443. Fluoresziert in A. und Eg. stark. Liefert mit Magnesiumbrombenzol das schon beschriebene 2,5-Dimethoxytriphenylcarbinol. *2,5-2',5'-Tetramethoxybensophenon*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_2(OCH_3)_2$. Aus Dimethylgentisinsäurechlorid und Hydrochinondimethyläther in CS_2 mit $AlCl_3$. Blaue Kristalle aus A. F. 109°, ll. in Bzl. und Chlf., swl. in Ä., A., Eg. Färbt Wolle nicht. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{24}O_4N_2$. Weifse Kristalle. F. 170°, wl. in A. — *Oxim*, $C_{17}H_{19}O_5N$. Farblose Kristalle. F. 134,5°. Liefert durch Umlagerung mit PCl_5 in Ä. *Dimethylgentisinsäure-2,5-dimethoxyphenylamid*, $(CH_3O)_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$. Nadeln aus A. F. 120°. Fluoresziert nicht. — *Äthyl-tetramethoxydiphenylcarbinol*, $[(CH_3O)_2C_6H_2—]_2C(C_2H_5)OH$. Aus Tetramethoxybenzophenon mit Magnesiumbromäthyl. Kristalle aus Lg. F. 120°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in A. und Ä. Liefert in Bzl. mit HCl unter Wasserabspaltung *2,5-2',5'-Tetramethoxydiphenylpropen*, $[(CH_3O)_2C_6H_2—]_2C{=}CH \cdot CH_3$. Kristalle aus Lg. F. [illegible] wl. in A. und Lg. Gibt mit H_2SO_4 Blaufärbung. Addiert leicht Brom. Dagegen spaltet aber leicht HBr ab. (Liebigs Ann. **344**. 30—77. 14/2. 1906. [6/11 Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allg. Chem.) Pos

G. Goldschmiedt, *Über den Einfluſs von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α-ständiger Halogenatome in aromatischen Verbindungen*. Die unter gleichem Titel erschienene Abhandlung von Werner (S. 673) veranlafst den Vf., die vor kurzem (Monatshefte f. Chemie **26**. 227; C. **1905**. I. 935) veröffentlichte Mitteilung seines Schülers Hertzka über die *Kondensation von Dibenzyläther mit Aldehyden* zu erinnern. Die in dieser Arbeit beschriebenen Ketone $CH_3O \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und $CH_3O_2 : C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ vertauschen unter der Einw. von sd. Alkoholen das Halogen leicht gegen OCH_3, OC_2H_5 aus, während andere o-Substituenten, z. B. NO_2, Cl oder OH, eine derartige reaktionserleichternde Wrkg. nicht ausüben (vgl. auch das folgende Ref.). Dtsch. chem. Ges. **39**. 651—52. 24/2. [10/2.] Prag. Chem. Lab. d. Dtsch. [illegible] Stelzner

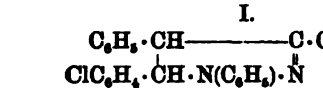
Leopold Schimetschek, *Über die Kondensation von Diphenylaceton mit p-Oxybensaldehyd, p-Oxybensaldehyd, p-Chlorbensaldehyd und o-Nitrobensaldehyd*. Veranlassung von **G. Goldschmiedt**, der konstatiert, dafs die von Werner angegebene Beweglichkeit des Halogens unter dem Einfluſs von Oxyalkylgruppen die einzige bekannte vollständige Analogon der von Hertzka (Monatshefte f. Ch. **26**. 227; C. **1905**. I. 935) festgestellten Tatsachen ist (vgl. auch voranst.), untersuchte Vf., ob die bei den Kondensationsprodd. des Diphenylacetons mit

die Methoxy-, bezw. Methylendioxygruppe, oder ob auch Kondei
anders substituierten Aldehyden dieses Verhalten zeigen. Keine
nannten Komponenten erhältlichen Kondensationsprodd. zeigt d
beobachtete Beweglichkeit; alle blieben beim Kochen mit Alkoh
nur das Prod. aus p-Oxybenzaldehyd spaltete HCl ab. Für die
Eintritts von —OR an Stelle von Cl scheinen also —OCH_3 in
=O_2=CH_2 in p,m-Stellung erforderlich zu sein; ob ein ähnlicher E
Substitution in o-Stellung ausgeübt wird, liefs sich nicht entsche
gelang, ein Kondensationsprod. aus Dibenzylketon und Methylsali
halten. — Sämtliche Kondensationsprodd. spalteten beim Erhitzei
20—30° über ihren F. HCl ab unter B. eines ungesättigten Keto

Experimenteller Teil. *p-Nitrochlorbenzyldibenzylketon* (
nitrophenyl-4-chlorbutan-2-on), $C_{32}H_{18}O_3NCl$ = $C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot C$
$C_6H_4NO_2$, entsteht aus 3 g Dibenzylketon beim Eintragen in ein
benzolische Lsg. von 3 g p-Nitrobenzaldehyd und Einleiten vo
1 Mol. HCl unter Eiskühlung; weifsglänzende Nadeln (aus verd. A
Ä. und Bzl., wl. in A. und Methylalkohol. — *Phenylhydrazon*, (
dem Keton, gelöst in h. A., Phenylhydrazin und 50%ig. Eg.;
F. 168°, wl. in Alkohol, Methylalkohol und Äther. — *p-Nitrob*
(1,3-Diphenyl-4-p-nitrophenylbuten-2-on), $C_{32}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot C(CO$
$C_6H_4 \cdot NO_2$; man erhitzt p-Nitrochlorbenzylidendibenzylketon bei
165°, bis keine Gasentw. mehr zu beobachten ist; farblose Nadeln
— *p-Oxybenzaldehyd;* gibt mit HCl eine kristallinische Verb. —
dibenzylketon (1,3-Diphenyl-4-p-oxyphenyl-4-chlorbutan-2-on), $C_{32}H$
$CH(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COCl \cdot C_6H_4OH$; man mischt 3 g Dibenzylket
von 2 g p-Oxybenzaldehyd in möglichst wenig Eg. und leitet 1 M
ein. — Weifse Plättchen (aus Ä.), zers. sich bei 100°, erstarren u. s
Male bei 138° (F. des HCl-Abspaltungsprod.); wl. in k. Ä., Meth
Bzl. und Toluol. — *p-Oxybenzaldibenzylketon (1,3-Diphenyl-4-p-oxy*
$C_{32}H_{18}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4OH$; man erhitzt p-
benzylketon im Vakuum bei 145—150° bis zum Aufhören der Ga
mit A. oder Methylalkohol; Nadeln (aus Ä.), F. 139°, sll. in A. u
wl. in Bzl., Toluol und Lg.

p-Chlorchlorbenzyldibenzylketon (1,3-Diphenyl-4-p-chlorphenyl-
$C_{32}H_{18}OCl_2$ = $C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_4Cl$; man leite
von 3 g Diphenylaceton und 2 g p-Chlorbenzaldehyd in Eise
Wasserkühlung. — Weifse Plättchen (aus Bzl.), F. 169°; gibt i
Phenylhydrazin und 50%ig. Essigsäure *1,4-Phenyl-3-benzyl-5-p-chl*

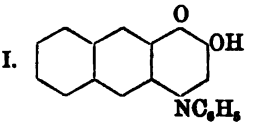
I.

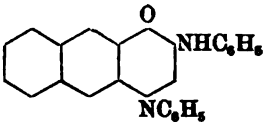


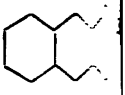
$C_{38}H_{23}N_2Cl$ (I.); weifse Prism
F. 120—122°; die Lsg. in ko
gefärbt und zeigt die KNORR
— *p-Chlorbenzaldibenzylketon*
chlorphenylbuten-2-on), $C_{32}H$
$C(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot C_6H_4Cl$; aus p-Chlorchlorbenzyldibenzylketo
bei 190° unter vermindertem Druck; weifse Nadeln (aus A.), F.
chlorbenzyldibenzylketon (1,3-Diphenyl-4-o-nitrophenyl-4-chlorbutan-2-
beim Einleiten von HCl in eine Eisessiglsg. von Diphenylaceton
aldehyd; hellgelbe Nadeln (aus Bzl. oder A.), F. 176°, wl. in k. Ä.
A.; verhält sich wie das p-Derivat; spaltet bei ca. 200° im Vaku
Übergang in *o-Nitrobenzaldibenzylketon (1,3-Diphenyl-4-o-nitrop*
$C_{32}H_{17}O_3N$. — *Phenylhydrazon des o-Nitrochlorbenzyldibenzylketons,*

$C_6H_5 \cdot CH(CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; dunkelgelbe Prismen, sich bei 142°. (Monatshefte f. Chemie **27**. 1—12. 30/1. 1906. [7/12.] Chem. Lab. d. deutschen Univ.)

K. Lagodzinski, *Anilinverbindungen des 1,2-Anthrachinons und des Oxyanthrachinons*. Vf. hat vor kurzem (LIEBIGs Ann. **342**. 59; C. 1905. I. die Darst. des 1,2-Anthrachinons beschrieben. Vorliegende Arbeit beschäftigt mit den Anilinverbb. dieses Chinons, deren eine ein neues Oxyanthrachinon ist. 1,2-Anthrachinon reagiert analog, aber viel energischer mit Anilin als 1,4-Anthrachinon. In der Wärme entsteht leicht ein Anilidoanil, in der Kälte ein *2-Oxyanthrachinon-1,4-anil-4*, $C_{20}H_{13}O_2N$ (I). Aus 5 g 1,2-Anthrachinon mit







Anilin bei gewöhnlicher Temperatur. Rote Nädelchen (+ 1 Mol. C_6H_6), Zers. sich bei 255°, l. in kons. H_2SO_4 mit braunroter Farbe, ll. in warmer Lauge. Die Alkalisalze sind orangegelb. Verbindet sich leicht mit Eg. zu lockeren *Verb.* $C_{20}H_{13}O_2N + CH_3COOH$. Ziegelrote Nadeln, all. in sd. Bzl. über 250°. — *2-Methoxyanthrachinon-1,4-anil-4*, $C_{21}H_{15}O_2N$. Aus 2 g 2-Oxyanthrachinon-1,4-anil in 40 ccm A. + 10 ccm 30%ig. Kalilauge und 10 g Dimethylsulfat in der Wärme. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 175°, l. in H_2SO_4 mit brauner Farbe, unl. in Alkali. — *2-Anilidoanthrachinon-1,4-anil-4*, $C_{26}H_{18}ON_2$. Aus Anthrachinonanil beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin (10 Teile). Nadeln aus Bzl. F. 230°. Entsteht direkt aus Anthrachinon bei längerem Erwärmen mit überschüssigem Anilin, ll. in sd. Bzl., wl. in k. Bzl., l. in Eg. u. Alkali. Wird durch Eg. und Zinkstaub zu einer grüngelben Leukoverb. red. — *2-Oxyanthrachinon-1,4*, $C_{14}H_8O_3$ (III), entsteht aus dem 2-Oxyanthrachinonanil (2 g) durch Lösen in A. (40 ccm) mit 30%ig. Kalilauge (10 ccm), Wasser, fällen mit verd. HCl u. Erhitzen des Nd. mit 10 ccm konz. HCl + 10 ccm W. im Rohr auf 140—150°. Dunkelgelbe Nadeln aus A. Bräunt sich bei ca. 230°, sich bei 235°. Sublimiert leicht, l. in Alkalien und Alkalicarbonaten. Die Alkalisalze sind orangegelb, l. in H_2SO_4 mit himbeerroter Farbe. Die ammoniakal. Lsg. gibt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ orangegelbe Ndd., mit $AgNO_3$ rotgelben Nd. Das Silbersalz scheidet beim Erwärmen mit NH_3 Ag-Spiegel ab. — *2-Acetyloxyanthrachinon-1,4*, $C_{16}H_{10}O_5$. Entsteht aus dem Oxyanthrachinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Blättchen oder Nadeln aus A. F. 188°, unl. in Alkalicarbonaten. (LIEBIGs Ann. **344**. 78—92. 14/2. 1906. [16/11. 1905.] Warschau. Lab. d. Polytechn. Inst.)

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile*. X. Mitteilung. (Vergl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] **70**. 449. 561; C. 1904. I. 257. 260.) Bezüglich der *Chrysocetrarsäure*, $C_{19}H_{16}O_6$ (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] **57**. 307; C. **98**. I. 1301) betont Vf. gegenüber ZOPF (LIEBIGs Ann. **339**. Anm.; C. **1905**. I. 449), daſs er zuerst diese S. rein dargestellt. Die Parmelsäure ZOPFs (LIEBIGs Ann. **284**. 107) war dagegen ein Gemenge mit schwankenden Mengen Chrysocetrarsäure. — Die *Rhizocarpsäure* von ZOPF (LIEBIGs Ann. **339**. 114) erhielt Vf. auſser aus Rhizocarpon geographicum (J. f. pr. Chem. [2] **70**. 510. 526; C. **99**. I. 433) noch aus Acolium tigillare, Gasparrinia murorum und einmal aus G. elegans. Entgegen ZOPF (l. c) kann diese S. keine Fett-

Acetylpulvinsäure und Pulvinsäureanhydrid sein, da sonst beim Kochen mit KOH Pulvinsäure entstehen müfste. Statt dessen wird sie, ebenso mit $Ba(OH)_2$, zur *Norrhizocarpsäure*, $C_{26}H_{18}O_7$, verseift. Erst wenn sie längere Zeit mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt wird, zers. sie sich in *α-Tolylsäure*, $C_8H_8O_2$. Mit viel überschüssigem Acetanhydrid liefert die Rhizocarpsäure zuerst *Acetylrhizocarpsäure*, dann *Pulvinsäureanhydrid*, ohne den von ZOPF erwähnten *Körper*, F. 88°. — Usnea longissima Ach. (Vergl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] **57**. 237; C. **98**. I. 1301.) Eine in Amani (Deutschostafrika) gesammelte Flechte ergab: a) *Ramalinsäure*, $C_{18}H_{14}O_9$, oder $nC_{18}H_{14}O_9$ (vergl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] **68**. 25; C. **1903**. II. 510). Diese S., vom Vf. bereits 1861 (vergl. LIEBIGs Ann. **117**. 344) in Usneaarten bemerkt, wird von einem weifsen, nicht näher untersuchten *Körper* begleitet; sie ist entgegen ZOPF (LIEBIGs Ann. **340**. 306; C. **1905**. II. 898) nicht identisch mit *Protocetrarsäure* und schm., in Berichtigung früherer Angaben, je nach dem Erhitzen, schon gegen 230°, n. zwischen 240—245°, zu einer verkohlten, schlackigen M., b) *d-Usninsäure*, F. 196°, $[\alpha]_D = +495{,}4$ und c) *Dirhizoninsäure*, $C_{20}H_{22}O_7 = C_{18}H_{16}O_5(OCH_3)_2$, ein Kondensationsprod. von 2 Mol. Rhizoninsäure. Denn bei der Behandlung mit HJ nach ZEISEL hinterbleibt *Betorcinol*, F. 162°. Kleine, weifse, wasserfreie Nadeln, F. 189° unter Zers., ll. in A., Ä., Eg. u. Aceton, besonders in der Wärme, aus diesen Lsgg. durch h. W. ausfällbar, l. in w. Chlf. u. Bzl., swl. in CCl_4, unl. in W. oder Lg. Die optisch-inaktive saure, alkoh. Lsg. neutralisiert Alkalien, gibt mit wenig $FeCl_3$ eine blaue Färbung. Bei der Titration mit $^1/_{10}$-n. NaOH wurde das Mol.-Gew. zu 362, bezw. 366, ber. 374, ermittelt. Bei etwa $^1/_2$-stdg. Kochen der S. mit $Ba(OH)_2$ (4-fache Menge in W. gel.) entsteht das entsprechende Ba-Salz, bei 6-stdg. $BaCO_3$ u. *Betorcinolmethyläther*, $C_6H_3OOCH_3$, kleine Nadeln, sll. in W., sich mit Vanillinsalzsäure, wie Betorcinol (J. f. pr. Chem. [2] **70**. 500; C. **1905**. I. 260) rot färbend. Zur Trennung der *Barbatinsäure* von der Dirhizoninsäure neutralisiert man das Gemisch mit w., $^1/_{10}$-n. KOH, wobei nur das barbatinsaure Salz auskristallisiert. Salze der Dirhizoninsäure, $C_{20}H_{21}O_7K + 2H_2O$. Weifse Nadeln, sll. in W. u. A., unl. in Ä. $C_{20}H_{21}O_7Na + 2H_2O$. Kleine, weifse, gestreckte Blättchen, sll. in h., wl. in k. W. $(C_{20}H_{21}O_7)_2Ba + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln, wl. in h., fast unl. in k. W. $(C_{20}H_{21}O_7)_2Ca + 3H_2O$, kleine, weifse Nadeln. Cu-Salz (bei 100°), $(C_{20}H_{21}O_7)_2Cu$. Aus der h., wss. Lsg. des Na-Salzes durch eine wss. $CuSO_4$-Lsg. zunächst ockerfarbene Flocken, dann blaugrüne, wasserfreie Blättchen, kaum l. in k. W.

Usnea barbata var. hirta (L.) Fr. Das vom Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **65**. 539; **68**. 12; C. **1902**. II. 379; **1903**. II. 510) in dieser Flechte früher angenommene *Usnarin* ist identisch mit dem *Atranorin* von ZOPF. Die von diesem (LIEBIGs Ann. **327**. 327; C. **1903**. II. 508) in der gleichen Flechte angenommene *Hirtinsäure* ist wohl aus dem Substrat (Bretterzaun) in die Flechte gelangt. Eine Flechte von San Thomé, einer afrikanischen Insel, ergab neben *d-Usninsäure*, *Usnarsäure* und einer nicht näher untersuchten amorphen *Säure* die (nach der Abstammung der Flechte genannte) *Santhomsäure*, $C_{11}H_{14}O_4$, wohl ein Homologes der Orsellinsäure, aus A. und Aceton durch h. W. farblose, glänzende Prismen, F. 166° unter Gasentw., ll. in Ä., zl. in h. W. Die alkoh., sauer reagierende Lsg. der S. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ schwarzblau und mit wenig Chlorkalklsg. blauviolett. Aus einer gleichen Flechte von Sothupara, einer Cinchonaplantage auf der Ostküste von Madras, gewann Vf. *Usninsäure*, *Usnarsäure*, geringe Menge eines nicht näher untersuchten farblosen *Körpers*, ferner *Barbatinsäure*, $C_{19}H_{20}O_7$, Nadeln, F. 184°, *Usnarinsäure*, $C_9H_{10}O_4$, oder $nC_9H_{10}O_4$, farbloses oder schwach gelbliches Pulver, u. *Hirtasäure*, $C_{16}H_{24}O_6 = C_{15}H_{21}O_5OCH_3$. Die Usnarinsäure, bei 200° sich bräunend und bei 240° verkohlend, ll. in h. A. oder Eg., zl. in h. Chlf., wl. in CCl_4, Bzl. u. Ä., unl. in Lg., färbt sich mit einem Tropfen mäfsig konz. KOH sogleich gelb,

dann rot unter B. eines dunkelroten Magmas, ähnlich wie die *Bryopogon*
(J. f. pr. Chem. [2] **63**. 529; C. **1901**. II. 489). Die alkoh., sauer reagierende
bitter schmeckende Lsg. gibt mit wenig $FeCl_3$ eine dunkelbraunrote Färbung
w., wss., dunkelrote Lsg. trübt sich beim Erkalten, nach weiterem Zusatz
scheidet HCl amorphe Flocken ab. In NH_3 quillt die S. zu gelblichen, ge
MM. auf, die beim Erwärmen sich lösen. Ähnlich verhält sich die S. gegen
carbonate. Konz. H_2SO_4 löst die S. mit gelber, beim Erwärmen dunkelrote
auf; beim Eintragen der Lsg. in das 20-fache Vol. k. W. scheiden sich
rote Flocken ab. — Zur Trennung der d-Usninsäure von der Barbatinsäure
die alkoh. Lsg. verdunsten gelassen und der Rückstand mit CCl_4 bei 50
handelt, wobei die Barbatinsäure ungel. bleibt und mit A. aufgenommen
Die durch fraktionierte Kristallisation von der Barbatinsäure getrennte
aus A. oder Aceton farblose, in M. schwach gelbliche, rhombische
$C_{16}H_{24}O_6$, gegen 130° stark sinternd, bei 136—137° schm., ll. in Ä., A.,
Eg., wl. in Chlf. und Bzl., gibt in alkoh., stark saurer Lsg. mit wenig $FeCl_3$
tiefbraunrote Färbung. Ihre zunächst farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 wird
u. beim Erwärmen rötlich. Gibt mit w., konz. HNO_3 anscheinend ein
unter Entw. roter Dämpfe und mit sd., konz. HJ unter lebhaftem Schäumen
und *Norhirtasäure*, kleine, weiſse Nadeln. K-Salz, $C_{16}H_{23}O_6K$. B. Beim
der in der Wärme unter Zusatz von wenig A. mit $^1/_2$-n. KOH
Gallerte, nach dem Trocknen zu einer hornartigen M. zusammenschrumpfend
in W. Die wss. Lsgg. geben mit $BaCl_2$, $CaCl_2$ und $AgNO_3$ gelatinöse, in
Ndd. — Die ebenfalls auf den Chinarinden von Sothuspara sich findende
barbarta var. florida (Hoffm.) enthielt sehr geringe Mengen *Usnarsäure*
d-Usninsäure neben sehr bedeutenden Mengen *Barbatinsäure*. — Alectoria
plexa (Hoffm.) enthielt das bisher in Alectorien noch nicht aufgefundene
norin, das wohl die Hauptursache der Gelbfärbung ist, die diese Flechte bei
tupfen mit KOH annimmt. Auſserdem fand Vf. in dieser bei Görz (Küsten
gesammelten Flechte eine neue, noch nicht rein erhaltene *Säure*, aus A.
Warzen, F. gegen 178° unter Zers., in verd. KOH mit gelber Farbe l.
ist die in der Flechte vom Mendelpaſs von ZOPF angenommene *Salazinsäure*
identisch mit der vom Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **63**. 528; C. **1901**. II. 489)
selben Flechte nachgewiesenen *Bryopogonsäure*.

Cornicularia aculeata (Körber). Die in dieser Flechte vorhandene
Vf. (J. f. pr. Chem. [2] **65**. 550; C. **1902**. II. 379) durch Kristallform, F.,
keit und K-Salz, aus der wss. Lsg. der S. durch K_2CO_3 fällbar, als *Rangiformsäure*
genügend charakterisiert, entgegen der Annahme von ZOPF (LIEBIGS Ann. 33
C. **1904**. II. 1324). — Roccella phycopsis (Ach.). Aus dieser Flechte
bedeutende Mengen *i-Erythrit*, $C_4H_{10}O_4$, *Erythrinsäure*, $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$, bei
wasserfrei und dann bei 146—148° schm., und *Oxyroccellsäure*, $C_{17}H_{28}O_7$, und
säure isoliert. Das V. von Kalkoxalat in dieser Flechte läſst sich übrigens
u. Mk. erkennen. Die von RONCERAY beobachtete Rotfärbung bei Einw.
Vanillinschwefelsäure auf Flechtenquerschnitte u. Mk. ist nach Vf. keinesweges
durch Erythrit bedingt. — Roccella peruensis (Krempelhuber) = R. fruticulosa (Laurer) = R. cacticola (Darbishire). Diese kalifornische Orseillefleche
(vergl. Vf., LIEBIGS Ann. **199**. 338; J. f. pr. Chem. [2] **57**. 261; C. **89**. I. 13
hält, entgegen RONCERAY, kein Orcin, wie überhaupt Vf. in keiner Flechte
her freies Orcin beobachten konnte. In dem *Chromogen*, $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$,
Roccellaarten liegen 2 Formeln vor, die in äth. Lsg. entweder mit $KHCO_3$ reagieren
(*Erythrolecanorsäure* oder kürzer *Erythrinsäure* genannt), oder es nicht
canorsäureerythritester oder *Erythrin*). Die letztere, in Ä. swl. Form, ist
Montagnei, R. fuciformis, R. peruensis und R. phycopsis enthalten.

andere leichter L in Aspicilia calcarea farinosa. Zwischen herrscht Tautomerie, das *Erythrin*, vielleicht $C_4H_6(OH)_2OCOC_6(C(CH_3)H_2(OH)_2$, und die *Erythrinsäure*, wohl $C_4H_6(OH)_3OC_6(CH_3)H_2(C(OH)COOH$, gehen leicht ineinander über, so daſs schlieſslich a ein und derselbe F., 146—148°, der eigentlich dem *Erythrin* zuk werden kann.

Cetraria islandica (L.). Aus einer Flechte vom Cavall wurden in der früher (J. f. pr. Chem. [2] **70**. 455; C. **1905**. I. 2 Weise 0,62 % der *Proto-α-lichesterinsäure*, $C_{18}H_{30}O_5$, F. 106—107°, wird, in verd. KOH-Lsg., durch einen langsamen CO_2-Strom voll Auf diese Weise gelang Vf. die Trennung der in einer Cetraria tal (Tirol) sich zu gleichen Teilen findenden *Proto-α-lichesterinsäu lichesterinsäure*, $C_{18}H_{30}O_4$, die erst bei weiterem Einleiten von C der α-Säure ausfällt. Ba-Salz, $(C_{18}H_{29}O_4)_2Ba$, weiſser, voluminöser hitzen mit A. oder bei Behandlung mit Acetanhydrid geht die S *Lichesterinsäure*, F. 123°, über. Die früher (J. f. pr. Chem. [2] 7 I. 257) nicht ganz analysenrein erhaltene *Triäthylprotocetrarsä* konnte jetzt durch mehrstündiges Kochen von Fumarprotocetrars auch aus der mit Ä. erschöpften Flechte) mit $KHCO_3$ u. 97 % ig. kühler in Form kleiner, weiſser Nadeln, $C_{54}H_{89}O_{24}(OC_2H_5)_3$, bei 21 und gegen 230° sich schwärzend, gewonnen werden. Liefert bei Erhitzen mit 97 % ig., mit etwas konz. H_2SO_4 versetztem A. im Ei 100° neben CO_2 *Triäthylcetrol*, aus der alkoh. Lsg. durch W. amorp Flocken, getrocknet blauschwarze Brocken. Die B. von *Polytri* nicht bemerkt. — Parmelia tinctorum (Despreaux). Di (Deutsch-Ostafrika) stammende Flechte ergab, wie früher (J. f. 456; **68**. 45; C. **1901**. I. 185; **1903**. II. 510), *Atranorin* und 21,5 — Parmelia conspersa (Ehrh.). Gegenüber Zopf (Liebigs An **1905**. II. 898) betont Vf. die Verschiedenheit der *Conspersasäure* pr. Chem. [2] **68**. 40; C. **1903**. II. 510) von der Salazinsäure Zop **297**. 282). So färbt sich die Conspersasäure beim Betupfen mit die Salazinsäure blutrot; auf Zusatz von 2 Tropfen W. scheidet Falle allmählich conspersasaures Kalium, farblose Kristalle, swl. ab, im anderen Falle dagegen ein blutroter Brei mikroskopischer K *Zersetzungsprod.* der Salazinsäure. Das salazinsaure Kalium bild aggregierte Blättchen, sich in rote Kristallaggregate umsetzend.

Xanthoria lychnea (Ach.). Das in dieser Flechte vorh J. f. pr. Chem. [2] **57**. 439; C. **98**. I. 1301) *Physcion* hat Vf. entgeg von Zopf (Liebigs Ann. **336**. 67; C. **1904**. II. 1324) schon 189 **284**. 177) näher beschrieben. — Gasparrima elegans (Lk.) T vor Zopf (Liebigs Ann. **336**. 69; C. **1904**. II. 1324) hat Vf. *Parietins* von Thompson in dieser Flechte mit dem *Physcion* parietina festgestellt. Die letztere Bezeichnung ist auch dem aufgenommenen Namen Parietin vorzuziehen, da der reine Farb Anthrachinon ähnlich verhält und ein Diketon ist. Wie Rhein, E auch das Physcion unter bestimmten Bedingungen die einbasi $C_8H_8O_4$. Eine bei Feuerbach auf dem Sonnenberg gesammelte abweichend von anderen VV., neben Physcion noch Spuren von *E* Ochrolechia pallescens γ-parella (Mass) = Lecanora pa Flechte enthält eine der *Variolarsäure* von Zopf (Liebigs Ann. **3** I. 940) ähnelnde neue S., *Ochrolechiasäure*, $C_{22}H_{14}O_9$ (bei 100° g (allerdings nicht isolierter) *Parellsäure*. Die Ochrolechiasäure krist

h. A. oder beim Fällen der h. Eg.-Lsg. mit h. W. in kristallwasserhaltigen N... bei 275° sich verfärbend und gegen 282° schm. Die saure alkoh. Lsg. färbt ... mit wenig $FeCl_3$ purpurn; die frisch bereitete ammoniakal. Lsg. gibt mit Ba und $CaCl_2$ Ndd. Das aus der S. durch wenig konz. KOH gewonnene K-Salz ... lose Nadeln, löst sich unter Zers. Auf sofortigen Zusatz von HCl zu der Lsg. ... S. in verd. KOH fällt die Ochrolechiasäure unzers. aus, bereits nach 10 Min. ... aber erhält man durch überschüssige HCl bei darauffolgendem Ausäthern und ... dunsten die *Ochrinsäure*, aus Ä. kurze Prismen, F. 230° unter CO_2-Entw. ... A. und h. Eg., zll. in Ä., ll. in verd. KOH und daraus durch HCl flockig aus ... mit w. konz. H_2SO_4 sich zers. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ ... und mit wenig Chlorkalklsg. gelb. — **Pertusaria lactea, Nyl.** Diese Fl... enthält *Lecanorsäure* und nach ZOPF (LIEBIGs Ann. **321**. 41; C. **1902**. I. ... geringe Mengen *Variolarsäure*, die in Bestätigung der Annahme von ZOPF (... Ann. **338**. 58; C. **1905**. I. 449) identisch mit der *Ochrolechiasäure* zu sein ... eine damit ähnliche *Säure*, F. 289°, und etwas *Parellsäure*, F. 263—265°. ... SCHUNCK hat wohl statt der eigentlichen **Lecanora parella** die Pertu... **lactea** vorgelegen, die überhaupt wohl mit Unrecht als eine besondere Fo... **Lecanora (Ochrolechia) parella** angesehen wird.

Hämatomma coccineum var.? Aus dieser Flechte isolierte Vf. ... *Atranorin*, F. 187—189°, *Zeorin*, $C_{32}H_{52}O_4$ (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] ... C. **99**. I. 433), F. 228—230°, bei raschem Erhitzen 236°, ein *Additionsprod...* *Zeorin* und *Atranorin*, $C_{32}H_{52}O_4, C_{19}H_{18}O_8$, F. 145°, und *Hydrohämatomm...* $C_{40}H_{72}O_4$, aus Essigsäure weifse Nadeln, F. 101°, ll. in A., Ä., Chlf., Eg., ... KOH, Na_2CO_3 und W.; konz. H_2SO_4 färbt bei 15—20° rot, beim Erwärm... Lsg. unter Tiefbraunfärbung ein. Beim Schütteln der Chlf.-Lsg. mit konz. ... färbt sich dieselbe allmählich bräunlich, die Chlf.-Lsg. rot. — **Pulveraria ... rina Ach.** = **Lepraria (Lepra) chlorina Ach.** In Bestätigung der frü... Angaben (vgl. Vf., J. f. pr. Chem. [2] **58**. 540; C. **99**. I. 433) enthält diese F... entgegen ZOPF (LIEBIGs Ann. **284**. 120; **338**. 41; C. **1905**. I. 449) sehr ... Mengen *Leprarsäure*. Mit dem **Calicium chlorinum Stenhammar** ha... Flechte nichts zu tun. Eine andere sterile gelbe Flechte ergab das in Xanth... arten vorhandene *Physcion*, weshalb Vf. für sie den Namen **Lepraria xan...** vorschlägt. Sie färbt sich mit alkoh. KOH rot, was die L. chlorina nicht ... **Lepraria latebrarum Ach.** Entgegen ZOPF (LIEBIGs Ann. **340**. 290; C. ... II. 898) sind in dieser Flechte *Usninsäure* und *Talebrarsäure* vorhanden. In ... anderen Flechte dieser Art fehlten diese SS., dagegen fanden sich außer ... Mengen *Leprariasäure* im wesentlichen *Oxyroccellsäure*, $C_{17}H_{32}O_5$, F. 128°, ... neue, etwas höher schm. *Säure*, *Neobrarsäure* genannt, *Atranorin* und ein ... in zarten Nadeln kristallisierender indifferenter *Körper*. — *Parellsäure*. ... **Roccella tinctoria, Rhizocarpon geographicum var. lecanorin... geronticum und contiguum, Darbishirella gracillima, Cladonia ... data, Placodium circinatum (var. radiosum?), Lecanora sordida ... glaucoma** — bezüglich letzterer Flechte hatte ZOPF (LIEBIGs Ann. **327**. 3... **1903**. II. 508) Zweifel —, **Pulveraria latebrarum, Usnea ceratina** ... kaum, wie ZOPF (LIEBIGs Ann. **288**. 58) annimmt, in den Stereocaulonarten ... verd. KOH-Lsg. fällt HCl die S. unverändert wieder aus, bei längerem Stehen ... überschüssiger KOH entsteht *Parinsäure*, $C_{16}H_{14}O_5$ = $C_{15}H_{11}O_3OCH_3$. Durch ... der Lsg. der Parellsäure in überschüssiger, mäfsig konz. KOH durch Überse... mit HCl nach etwa einer halben Stunde und Ausschütteln mit Ä. Aus ver... oder Aceton farblose Prismen, F. gegen 230° unter Zers., ll. in A., Ä., Aceton, ... in Chlf., zl. in Essigsäure, l. in KOH oder Barytwasser. Die alkoh. Lsg. färbt ... mit wenig $FeCl_3$ blau und mit wenig Chlorkalklsg. gelb. Zers. sich bei ...

die einbasische *Parininsäure*, $C_{12}H_{11}O_4COOH$, aus Aceton weiße Nadeln, $3C_{14}H_{12}O_6 + 2H_2O$, bezw. nach dem Trocknen bei 100° $C_{14}H_{12}O_6$, vermutlich ganz unverwittert $C_{14}H_{12}O_6 + H_2O$; wasserfrei beginnt sie bei 215° sich zu bräunen und gegen 225° sich unter Verkohlung zers.; ll. in Ä., A., Aceton und Eg., besonders in der Wärme, wl. in Chlf. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit wenig $FeCl_3$ blau und mit wenig Chlorkalklsg. gelb. Mit NH_3 quillt die S. zu gelatinösen MM. auf, die sich zum Teil in Nadeln umsetzen. Die wss. Lsg. des NH_4-Salzes gibt mit $AgNO_3$ einen gelblichen, flockigen Nd., swl. in W. Ba-Salz, $(C_{14}H_{11}O_6)_2Ba + 4H_2O$. Aus der w. wss. mäßig konz. Lsg. des NH_4-Salzes durch etwas überschüssiges $BaCl_2$. Kleine, gelbliche Nadeln, l. in h. W. (J. f. pr. Chem. [2] **73**. 113—76. 10/2. 1906. [20/11. 1905.] Feuerbach.) ROTH-Breslau.

R. E. Blaise und **H. Gault**, *Untersuchungen in der Pyranreihe.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 137; C. **1904**. II. 602.) In der Absicht, Homologe der Pyrandicarbonsäure darzustellen, haben Vff. den Oxalessigester mit verschiedenen Aldehyden kondensiert. Die cyklischen Aldehyde (Benz-, Anis-, o- und m-Nitrobenz- u. p-Oxybenzaldehyd) geben nur *Ketoarylparakonsäureester*, $C_2H_5OOC \cdot \overline{CH \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot R}$, infolge Austritts von 1 Mol. A. aus je 1 Mol. Aldehyd und Oxalessigester. Salicylaldehyd liefert *Salicylidenmonoxalessigester*. — Die aliphatischen Aldehyde, wie Äthanal, Propanal, Heptanal, reagieren mit dem Oxalessigester wie der Formaldehyd, d. h. bei der Kondensation mit Hilfe von Piperidin oder Diäthylamin entstehen wasserhaltige *Alkylidenbisoxalessigester*. Unter dem Einfluß von k. konz. H_2SO_4 erleiden die letztgenannten Ester gleichzeitig eine Verseifung u. Wasserabspaltung unter B. der *Dianhydride* $\overline{CO \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH \cdot CH(R) \cdot CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CO}$. Diese Dianhydride gehen durch Kochen mit W. in die korrespondierenden *Diketopimelinsäuren* über, deren Dioxime durch sd. W. in die *Dinitrile der β-Alkylglutarsäuren* zers. werden. Letztere Rk. ist ein gangbarer Weg zur Synthese der β-Alkylglutarsäuren, wertvoll in den Fällen, wo es sich um eine schwere Alkylgruppe handelt, die Methode von KNOEVENAGEL also nicht zum Ziel führt.

Die Homologen der Diketopimelinsäure gehen wie diese selbst unter dem Einfluß von konz. H_2SO_4 in die Homologen der *Pyrandicarbonsäure*, $COOH \cdot \overline{C : CH \cdot CH(R) \cdot CH : C(COOH) \cdot O}$, über. Das Pyran-Sauerstoffatom zeigt SS. und Schwermetallsalzen gegenüber keinerlei basischen Charakter, dagegen vereinigt es sich mit Brom zu Dibromiden, $COOH \cdot \overline{C : CH \cdot CH(R) \cdot CH : C(COOH) \cdot O} : Br_2$, welche aus Jodiden augenblicklich Jod frei machen. Diese Dibromide sind nicht imstande, HBr unter B. von Pyrylsalzen abzuspalten. Die Fähigkeit zur B. von Pyrylsalzen scheint also dem einfachen Pyrankern zu fehlen und nur den komplexen Pyrankernen, z. B. dem Dinaphtopyran, eigen zu sein. Die B. des Pyrylsalzes im letzteren Falle kann daher nicht, wie FOSSE annimmt, durch Substitution erfolgen, sondern muß auf die B. eines sehr unbeständigen, sogleich ein Mol. HBr abspaltenden Bromids zurückgeführt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 452—54. [19/2.*].) DÜSTERBEHN.

A. Peratoner, *Untersuchungen über das γ-Oxypyron und einige seiner Derivate.* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 1—6. — C. **1905**. II. 678.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner u. **F. C. Palazzo**, *Über die Konstitution der Komensäure.* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 7—13. — C. **1905**. II. 678.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner und **R. Spallino**, *Über einige Alkyläther der Pyromekonsäure* (Gaz. chim. ital. **36**. I. 14—20. — C. **1905**. II. 678.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner und **V. Castellana**, *Über die Konstitution der Oxykomensäure (Dioxypyroncarbonsäure)*. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 21—33. — C. **1905**. II. [illegible] ROTH-Breslau.

A. Peratoner und **A. Tamburello**, *Über die Konstitution des Maltols* [illegible] chim. ital. **36**. I. 33—50. — C. **1905**. II. 680.) ROTH-Breslau.

A. Peratoner u. **A. Tamburello**, *Über einige Pyridone aus Pyromekonsäure und Maltol*. (Gaz. chim. ital. **36**. I. 50—57. — C. **1905**. II. 680.) ROTH-Breslau.

Physiologische Chemie.

J. Sack, *Untersuchung des Wachses auf der Rinde von Jatropha curcas*. [illegible] auf der Rinde von Jatropha curcas gefundene Wachs ist ein Gemisch von Melissinalkohol und seinem Melissinsäureester. (Inspectie van den Landbouw in West-Indie. Bulletin Nr. 5. 8—9. Jan.) LEIMBACH.

J. Sack, *Untersuchungen über das Fett in den Palmfrüchten von Surinam*. [illegible] Macasubapalme „Kaumakka" (Acrocomia sclerocarpa, Mart.) enthält in den Kernen bis zu 24,8 % Fett, im Fruchtfleisch 0,4 %. Das bei 32,5 % schm. Kernfett [illegible] aus den Glyceriden der Öl- und Laurinsäure. Neben 17,5 % *Trioleïn* wurden [illegible] des bei 44° schm. *Trilaurins*, $C_3H_5(OC_{12}H_{23}O)_3$, nachgewiesen. — Die Kerne [illegible] dem in Surinam unter dem Namen Keeskeesiemakka (Affendorn) bekannten [illegible] Plumeriana Mart. enthalten 34,8 % eines bei 32° schm. Fettes, das aus [illegible] *Trioleïn* und 86,4 % *Trilaurin* besteht. (Inspectie van den Landbouw in [illegible] Indie. Bulletin Nr. 5. 9—11. Jan.) LEIMBACH.

J. Sack, *Untersuchung auf gerbstoffhaltige Produkte*. a) *Mangrove* (*Rhizophora Mangle*) zeigt in älteren Bäumen einen höheren *Gerbstoff*gehalt als in jüngeren Gefunden wurde bis zu 24,5 % des Trockengewichts des Mangrovebasts. Der [illegible] wurde fein gemahlen, öfters mit k. W. ausgezogen, zu der filtrierten, dunkelen Fl. Pb-Acetat gesetzt, bis der Nd. weiſs wurde, dann wieder filtriert und [illegible] Filtrat weiter Pb-Acetat gesetzt. Der jetzt erhaltene weiſse Nd. wird in [illegible] pendiert und durch H_2S von Pb befreit. Das Filtrat des PbS-Nd. wird [illegible] unter möglichstem Abschluſs der Luft eingedampft und enthält den rothen [illegible] wenig hygroskopischen, in W. und A. ll., in Ä. unl. *Gerbstoff* $C_{24}H_{26}O_{12}$, der [illegible] Eisenchlorid einen braungrünen Nd. liefert und FEHLINGsche Leg. reduziert. [illegible] *Monoacetat*, $C_{26}H_{26}O_{11} = C_{24}H_{23}O_{11} \cdot C_2H_3O$, durch Erhitzen mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid erhalten, scheidet sich aus h. A. beim Abkühlen in hellgelben [illegible] hygroskopischen u. bei 205° schm. Kristallen ab. Es ist wohl so entstanden, [illegible] der Gerbstoff zuerst W. abspaltet unter B. des Anhydrids $C_{24}H_{24}O_{11}$, u. daſs [illegible] Anhydrid dann mit der Essigsäure unter Austritt eines zweiten H_2O reagiert. [illegible] Behandeln des Gerbstoffs mit HCl-haltigem W. wurde das *Gerbstoffrot* nach [illegible] der Rk. erhalten: $2C_{24}H_{26}O_{12}-3H_2O = C_{48}H_{46}O_{21}$. — b) *Manbarklak* (*Leptolobium amara*, *Aubl.*) aus Surinam enthält in den 16 % in W. l. Teilen seines Bastes [illegible] einige % *Gerbstoff*, auſserdem aber einen weiſsen Stoff, der die Rkk. auf [illegible] *ninen* angibt. — c) *Ömabarklak* (*Bigonia inaequalis*, *D. C.*) enthält in 21 % l. Teilen des Bastes 14 % *Gerbstoff* und ebenfalls *Saponinen*. — d) Der Bast von [illegible] (*Carapa guyanensis*) in 11 % l. Teilen 5 % *Gerbstoff*. — e) Der Bast von [illegible]

Gerbstoff, auf Trockengewicht berechnet 5,5%. Die trockenen Schoten enthielten 10% Gerbstoff, die Samen bei 19,2% W. und 5,4% Asche 44,7% Öl. An der Innenseite des Bastes und noch mehr an der Wurzel hat sich ein Gemisch von anthrachinonartigen Körpern abgeschieden. Verd. w. A. löst daraus eine gelbe Substanz, während ein dunkelrotes Prod. hinterbleibt. Beide Körper sind in kons. H_2SO_4 l. und lassen sich daraus wieder abscheiden, ebenso sind sie l. in Ammoniak und Sodalsg., aber unl. in W. und verd. SS. Ihr F. liegt höher als 250°. — Beim Durchschneiden einer *Bacoven-* oder *Bananenpflanze* tritt ein Saft aus, der aus 95,7% W., 0,4% anorganischem und 3,9% organ. festem Stoff besteht. Nennenswerte Mengen Gerbstoff wurden nicht gefunden, wohl aber Kautschuk, wenn auch nicht in solchen Mengen, dafs seine kaufmännische Verwertung sich lohnte. (Inspectie van den Landbouw in West-Indie. Bulletin Nr. 5. 1—8. Jan.) LEIMBACH.

W. G. Boorsma, *Bestandteile von niederländisch-indischen Fruchtarten.* Vf. hat eine grofse Anzahl Früchte auf ihren Gehalt an W., Eiweifs, Zellstoff, Asche, Glucose und Rohrzucker untersucht und die erhaltenen Werte in Tabellen zusammengestellt. (Abdruck aus dem Jahrbuch der Vereinigung „Ooftteelt" 6. 1—8. 1904—1905. Sep. vom Vf.) LEIMBACH.

G. Patein, *Über die Gegenwart von Glucose in der Hydroceleflüssigkeit.* Während MÉHU von dem V. von Glucose in der Hydrocelefl. nichts meldet, fand Vf. in dieser Fl. häufig beträchtliche Mengen (0,60—1,50 pro l) von Glucose. In den Fällen, wo der Glucosenachweis negativ ausfiel, war der Zucker in der Fl. nicht etwa durch nachträgliche Glykolyse verschwunden, sondern in der Fl. überhaupt nicht enthalten gewesen. (J. Pharm. Chim. [6] 23. 239—41. 1/3. [7/2.*].) DÜSTERB.

R. Schoepp, *Die gröfste, bis heutzutage in der Magenwand einer Menschenleiche gefundene Menge Arsenik, nach Anleitung einer Mitteilung von Prof. Dr. R. Kobert in Rostock.* Während nach KOBERT (Ärztl. Sachverständigen-Ztg. 1903. 369) die gröfste Menge As, die je in der Magenwand nachgewiesen wurde, 251 mg As_2O_3 entspricht, fand Vf. in einem Fall 1,2582 g As_2O_3. (Apoth.-Ztg. 21. 168—69. 3/3. Maastricht.) DÜSTERBEHN.

Hans u. Astrid Euler, *Enzymologische Notizen.* (Vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 1; C. 1905. II. 836.) Da die Eigenschaften der *Katalase* aus *Boletus scaber* direkt im verd. Preſssaft studiert wurden, untersuchten Vff. zur Beurteilung der Funktion der Katalasen und Oxydasen im lebenden Pilz die übrigen Bestandteile und Eigenschaften des Boletussaftes. Der Preſssaft enthält eine Oxygenase, die alkoh. Guajaklsg. stark blau färbt und bei Luftabschluſs in Lsg. erheblich beständiger ist als die Boletuskatalase. Ferner finden sich im Saft *Diastase, Mannit, Trehalose*, humus-, bezw. harzartige Oxydationsprodd., ein vielleicht aus Trehalose entstandener reduzierender Zucker u. organische SS., besonders *Fumarsäure*. — An der Mannitbildung, bezw. intramolekularen Atmung sind wahrscheinlich die Oxygenasen beteiligt; die Boletuskatalase hängt vielleicht mit dem Fettgehalt der Pilze zusammen.

Darrmalz enthält im Gegensatz zur keimenden Gerste keine Oxygenase, sondern nur Katalase und Peroxydase neben Diastase, proteolytischen, eiweifskoagulierenden u. anderen Enzymen. Aus dem wss. Extrakt wird *Katalase* sehr viel früher durch A. entfernt als *Diastase*, die sich noch bei Zusatz von 7 Vol. Alkohol in Lsg. hält. (Arkiv för Kemi 1. 365—69. [9/11.* 1904].) BLOCH.

H. Beitzke und **C. Neuberg**, *Zur Kenntnis der Antifermente.* In Ergänzung

der früheren Mitteilung (Verh. d. Dtsch. Pathol. Ges. 1906. 160; C. 1906. I. 943) ist folgendes zu bemerken: Das Osazon des unter dem Einfluß von „Antiemulsinserum“ aus Glucose und Galaktose gebildeten Disaccharids hat die Zus. $C_{24}H_{32}N_4O_9$, F. 192—194°; in h. W. l.

Durch „Antilipaseserum“, das nach Immunisierung von Kaninchen mit Steapsin erhalten war, konnte weder in neutraler, noch alkal. Lsg. eine Fettsynthese aus Glycerin und Ölsäure erzielt werden. (Virchows Arch. 183. 169—79. 2/2. Berlin. Patholog. Inst. der Univ.) Neuberg.

P. Bergman, *Studien über die Digestion der Pflanzenfresser.* Vf. stellte Unterss. über die Darmfermente der Pflanzenfresser (Huhn, Gans, Meerschweinchen, Kaninchen, Schaf, Rind und Pferd) mit besonderer Berücksichtigung des Blinddarms an. Ein proteolytisches Enzym scheint vom Darme der Pflanzenfresser ebensowenig wie vom Darme der Fleischfresser produziert zu werden; Lipase konnte bei den untersuchten Tierarten auch nicht gefunden werden, ebensowenig ein Ferment, das Xylase invertiert. Die Resultate über das V. von diastatischen Enzymen, von Invertin, von Erepsin sind in Tabellen niedergelegt. Sie weisen auf eine Übereinstimmung zwischen dem Bau des Darmkanals und der physiologischen Funktion desselben hin. Erepsin ist, wenn auch nur in geringer Menge, in der Magenschleimhaut der untersuchten Tiere nachgewiesen worden. Ferner zeigen die Unterss., daß in der Darmschleimhaut des Pferdes unter Umständen eine Substanz (Glykogen?) vorkommt, aus der bei der Selbstdigestion eine reduktionsfähige Zuckerart gebildet wird. — In vielen Fällen, jedoch nur spurenweise, konnte Pepton in der Darmschleimhaut der untersuchten Pflanzenfresser nachgewiesen werden. — Um die Frage zu beantworten, ob die in den Pflanzen vorkommenden Enzyme die Ausnutzung der vegetabilischen Nahrung beeinflussen, wurde erwachsenen Kaninchen Wiesenheu, bezw. Haferstroh als Futter verabreicht. Zur Vernichtung der Fermente wurde ein Teil des Heues, bezw. des Strohes im Autoklaven in feuchter Wärme während einer halben Stunde auf 120° erhitzt. Jede Versuchsreihe dauerte 8 Tage. Die Verss. mit Wiesenheu ergaben, daß durch die Erhitzung die Ausnutzung der Proteïnstoffe und der N-freien Extraktstoffe nicht unbedeutend (um 7—20, bezw. 11—16%) vermindert, die Ausnutzung der Pentosane und der Rohfaser dagegen um 4—12, bezw. 9—22% gesteigert wurde. Übereinstimmend hiermit war bei Fütterung mit Haferstroh die Ausnutzung der Proteïn- und der N-freien Extraktstoffe um 11,5—29, bezw. 12% vermindert, die Verdauung der Pentosane und Rohfaser dagegen um 2—9,5, bezw. 9—11% gesteigert. Die Ursache der schlechteren Ausnutzung der Eiweißstoffe dürfte zum Teil in der durch die Erhitzung herabgesetzten Verdaulichkeit derselben, zum Teil in der Vernichtung der proteolytischen Enzyme liegen. Daß die „N-freien Extraktstoffe“ weniger verdaut werden, dürfte von der Vernichtung der Cytasen abhängen. In Übereinstimmung mit den Fütterungsverss. ergaben auch Digestionsverss. in vitro, daß im Heu und Stroh proteolytische und zuckerbildende Enzyme vorhanden sind, die eine kräftige Wrkg. ausüben können, ferner, daß die Eiweißkörper dieser Futterstoffe durch die Erhitzung für Pepsin-HCl schwerer verdaulich geworden sind. (Skand. Arch. Phys. 18. 119 bis 162. 27/2. [4/1.] Lund. Physiolog.-chem. Lab. der Univ.) Rona.

Achille Tagliarini, *Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Veronals.* 1/2 g Veronal einem Kaninchen per os eingeführt, verursachte Schwäche in den Beinen; nach 1 g blieb das Tier ca. 12 Stdn. unbeweglich mit erschwertem Atem, erholte sich aber vollständig; 3 g rief nach 2 Stdn. den Tod herbei. — Das Veronal ist swl. in k. W., besser l. in sd. W., l. in A., Ä., swl. in PAe., Bzl., Chlf., besitzt saure Rk., ist in verd. NaOH oder NH_3 ll., beim Kochen der wss. Lsg. mit NaOH

entweicht NH_3. Nach Zusatz von konz. S. zu der alkal. Lsg. fällt das Veronal kristallinisch aus; es wird beim längeren Kochen mit verd. SS. nicht zersetzt. Gibt mit Merkurinitrat einen grauen in Salpetersäure l. Nd. Wird durch Kaliumpermanganat bei Ggw. von H_2SO_4 wie durch Kaliumdichromat u. H_2SO_4 oxydiert. — Aus dem Harn des mit Veronal gefütterten Kaninchens konnte Vf. durch Eindampfen des Urins zur Trockne u. Lösen des Rückstandes in 95% A., dann in Ä. Kristalle erhalten, die die erwähnten Rkk. des Veronals zeigten. Aus den Eingeweiden des Tieres, wie auch aus dem Blut und Gehirn konnte ebenfalls nach Extraktion der bei 100° getrockneten Organe mit sd. A. und Ä. das Veronal kristallinisch erhalten werden, identifiziert durch seine Rkk. u. die Kristallform: aus Ä. in rechteckigen Tafeln, aus verd. Lsgg. in Prismen, aus PAe. u. W. in langen, feinen, prismatischen Nadeln. (Boll. Chim. Farm. **45**. 105—7. Febr.) ROSA.

Pharmazeutische Chemie.

F. Flury, *Pharmazeutische Chemie.* Jahresbericht über Neuerungen und Fortschritte im Jahre 1905. (Z. f. angew. Ch. **19**. 321—27. 23/2. 377—84. 2/3. 1906. [20/12. 1905].) BLOCH.

C. Mai, *Pharmazeutisch-chemische Präparate.* Bericht über Neuerungen in der Darst. im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 169—73. 28/2.) BLOCH.

J. Kochs, *Die wichtigsten neuen Arzneimittel aus dem Jahre 1905.* Über die Mehrzahl der im vorliegenden Bericht genannten Präparate ist im C. bereits unter: „Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten", referiert worden. Nachzutragen sind folgende 5 Mittel. *Lysargin* ist ein kolloidales, in W. l. Silbersalz, das nach einem Verf. von C. PAAL mit Hilfe von Protalbin- und Lysalbinsäure dargestellt wird; stahlblau glänzende Blättchen, ll. in w. W. — *Parisol* ist ein Kondensationsprod. von Formaldehyd mit Naphtochinonen, dem besonders grofse Desinfektionskraft nachgerühmt wird. — *Amylenol* ist eine in Frankreich gebräuchliche Bezeichnung für Salicylsäureamylester; farblose, lichtbrechende, nach Salol und Mandarinen riechende Fl. — *Mukogen*, ein französisches Präparat, ist die Chlorverb. des Dimethylphenyl-p-ammonium-β-oxynaphtoxazins, blaue Kristalle, kaum l. in W., ll. in alkal. Fll., soll im Darm reichliche Schleimabsonderung erzeugen und dadurch abführend wirken. — *Cerolin* ist ein aus der Bierhefe nach Angaben von ROOS und HINSBERG dargestelltes Präparat, welches eine mild abführende Wrkg. besitzt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 46—57. [1/2.*] Steglitz.) DÜSTERBEHN.

Albin Strickrodt, *Formaldehyd. Eine Monographie vom chemisch-pharmazeutischen Gesichtspunkte unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Errungenschaften.* Geschichte, Fabrikation, chemische Eigenschaften, Rolle bei der Assimilation der Pflanzen u. der B. der Alkaloide, Verwendung, Nachweis etc. des Formaldehyds. Ein wirksames Gegengift bei Formalinvergiftungen ist Ammoniumacetat, das mit Formaldehyd unter B. von Hexamethylentetramin reagiert. Am Schlusse sind von den bis jetzt veröffentlichten 26 quantitativen Bestimmungsmethoden des Formaldehyds in Tabellenform zusammengestellt: Jahr u. Ort der Veröffentlichung, Angabe der Art, bezw. kurze Beschreibung der Methode, Kritiken und Literaturangaben. Die Methoden von LEGLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1333), SCHIFF-WÄLLNITZ (Deutsche Gerberztg. **1903**) und ROMIJN (Z. f. anal. Ch. **1897**. 21) hat Verfasser nachgeprüft. Bei der LEGLERschen Methode ist der Neutralisationspunkt nicht scharf genug zu erkennen; bei der SCHIFF-WÄLLNITZschen ist er etwas

enger begrenzt, doch führen hier die geringsten Ungenauigkeiten leicht zu erh lichen Differenzen. Die Romijnsche Methode verläuft glatt und gibt gut übere stimmende Befunde. (Pharm. Centr.-H. **47**. 57—61. 77—82. 97—107. 25/1. 12/2. Bloc

W. Gösling, *Der Formaldehyd in der Arzneimittelsynthese.* Präparate, we den Formaldehyd nur mechanisch beigemengt enthalten, sind, wie das Antiseptoform, Holsin, Holsinol, Glykoformal, Lysoform, Sapoform, Septoforma, Mass Aquinol, Dermalin, in der Regel nur äufserlich anwendbare Antiseptika und I infektionsmittel. Wichtiger als diese Gemenge sind die Verbb., welche durch K densation von Formaldehyd mit anderen Körpern entstehen, den Formaldehyd a chemisch gebunden enthalten. Hierhin gehören das Glutol oder Glutoform, Fo aldehydkaseïn, Amyloform, Dextroform, Amylojodoform, Ekajodoform, Anna Salubrol, Ichtoform, Polyformin, Naphtoformin, Thymoloform u. Empyroform sie lich Wund- und Streupulver. Als innerliche Arzneimittel kommen in Betr Hexamethylentetramin und seine Abkömmlinge, wie Chinoform, Saliformin, Ur alin, Hetralin, Urogosan, Urystamin; Jodoformin ist dagegen für den äufser Gebrauch bestimmt. Als Kondensationsprodd. des Formaldehyds mit Tannin ähnlichen Verbb. nennt Vf. das Tannoform, Rexotan, den Methylentanninharn stoff, das Methylentanninurethan, Tannobromin, Tannopin (Tannon), Gallyl und Tannocasum. Zu den unter Austritt von W. entstandenen Methylen schliefslich gehören das Citarin, Neu-Urotropin, Protosol, Indoform, Hippol, M thylenoxyuvitinsäure, Formicin, Forman, Formopyrin, Geoform (Guajaform), I form, Euguform, Fortoin, Aloinformal und Protogen. (Apoth.-Ztg. **21**. 12 17/2. 152—53. 24/2.) Düsterbe

Ch. Gallois, *Über eine Verfälschung des Lycopodiums.* Vf. berichtet über „Ersatzmittel" des Lycopodiums, welches in der Zeit, wo Lycopodium 10—12 pro kg kostete, zu 4—4,50 Fr. angeboten wurde. Es war bei oberflächlicher kaum von Lycopodium zu unterscheiden, löste sich aber zum Teil in A., Chl Ä. und hinterliefs beim Verbrennen einen braunroten Rückstand, der nahezu schliefslich aus Fe_2O_3 bestand. Das Prod. soll durch Einw. von NH_3 auf österreichisches Fichtenharz, welches zuvor bei einer seinem F. möglichst liegenden Temperatur getrocknet worden war, gewonnen worden sein. (J. Pha Chim. [6] **23**. 242—44. 1/3.) Düsterbe

Prosper H. Marsden, *Duodenalispulver.* Duodenum ruft eine Sekretion dem Pankreas hervor und ist wirksam gegen Diabetes Mellitus. Vf. hat versu ein haltbares Präparat herzustellen, indem er den oberen Teil des Zwölffinger des Schweines reinigte, die schleimige Haut davon abschabte und bei 3 trocknete. Mit $^1/_2$ Ca-Phosphat gemischt, läfst man es durch Sieb 60 laufe kann es in verschlossener Flasche lange aufbewahren, ohne dafs es seine W verliert. Zweckmäfsig ist es vielleicht, das Pulver im Vakuum oder in einer Atmosphäre darzustellen, um es vor Oxydation zu bewahren. Die Wrkg. ist wahrscheinlich von einem aus Enzym entstandenen Proenzym her, das in Berü rung mit der HCl, die sich im Magen des Patienten befindet, wieder in das E zurückverwandelt wird. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 166. 17/2. [8/2.] Liv pool. Univ.) Lemba

G. Siboni, *Eisenphosphate.* Vf. gibt einen Überblick über die Eisenphos unter besonderer Berücksichtigung der in der Therapie verwandten Eisenphosp präparate. (Boll. Chim. Farm. **45**. 5—17. Januar.) Roth-Brau

C. Mannich, *Über ein mit p-Chloracetanilid verfälschtes Phenacetin.* Ein

sprechendes Phenacetin, nach dessen Darreichung schwere Vergiftungserscheinungen aufgetreten waren, enthielt, wie die vom Vf. ausgeführte Unters. ergab, 28% p-Chloracetanilid. Kocht man einige Kristalle des *p-Chloracetanilids* mit konz. H_2SO_4, so tritt, wie THOMS gefunden hat, eine violettblaue Farbe auf, während reines *Phenacetin* sich unter den gleichen Bedingungen schmutzig rotbraun färbt. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **16**. 57—60. [1/2.*] Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Alexander Mc Cutcheon, *Unverträglichkeit von zusammengesetzter Cardamomentinktur: a) mit Alkaloidsalzen, b) mit Wismutmischungen, c) mit Natriumbromid.* a) Eine Mischung Tinct. Digitalis, T. Strophanthi, Liqu. Strychniae Hydrochlor., T. Cardam. Co., Aq. Chloroformi gab beim Stehen einen Nd., der sich als ein Prod. der Rk. zwischen der ein Bestandteil der Cordamomentinktur bildenden Zimtrinde und dem Strychninhydrochlorid erwies. b) Wenn eine Mischung Bismuthi Carb., Potass. Bicarb., Sp. Ammon. Aromat., Tinct. Cardam. Co. und Aq. Calcis farblos wird, so rührt dies nicht vom Zusatz des Ammoniumcarbonats her, wie die „Art of Dispensing" angibt, sondern von der Unverträglichkeit der Cardamomentinktur mit dem Bi-Oxycarbonat. Außer hiermit läßt sich die Cardamomentinktur aber auch mit dem Bi-Oxyd und Subnitrat und mit den Oxyden und Carbonaten der Schwermetalle und alkal. Erden nicht vereinigen. c) Auch in der Mischung Sodii Bromidi, Ammon. Carb., Tinct. Chloroform. Co., Aquam ist die Ursache der Entfärbung nicht das Ammoniumcarbonat; vielmehr ist sie im NaBr zu suchen, das auch ohne Ammoniumcarbonat die tiefrote Farbe der Lsg. in Bräunlich umschlagen läßt. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 218—20. 24/2. [21/2.*] Edinburgh.) LEIMBACH.

W. B. Cowie u. **William Dickson**, *Der Prozentgehalt an Asche und ihre Zusammensetzung in Euonymin, Iridin, Leptandrin und Podophyllin.* Im Euonymin des Handels sind 5,52% Feuchtigkeit (bei 100°), und 66,29% Asche (ber. auf das bei 100° getrocknete Material) mit 95,2% SiO_2, 4,34% Al_2O_3 u. 0,46% Fe_2O_3, sowie 28,154% in A. l. Bestandteile. Kieselgur des Handels enthielt 6,7% Feuchtigkeit bei 100°, nach dem Trocknen 3,97% organische Substanz und 96,03% Asche mit 95,12% SiO_2, 3,95% Al_2O_3 und 0,93% Fe_2O_3. Nach einer Berechnung der Vff. enthält das vorliegende Euonyminmuster 66,22% mineralische und organische Substanz aus Kieselgur und 33,78% bei 100° getrockneten Euonyminextrakt, der unverfälscht in einer Ausbeute von 22,66% aus Euonymin atropurpureus mit 60%ig. A. gewonnen wird und 4,58% Asche mit Ca, Mg, Al und Spuren K, Na und Fe hinterläßt. Außer Kieselgur war im Handelsprod. zur Verfälschung auch Lycopodium und Süßholz verwendet worden. — *Iridin* des Handels enthielt 13,20% Feuchtigkeit (bei 100°), 24,77% in 90%ig. A. l. Teile und nach dem Trocknen bei 100° 10,84% Asche mit 47,16% Al_2O_3, 5,39% Fe_2O_3, 2,12% SiO_2, 1,38% CaO, 3,17% MgO, 0,95% CuO, 39,83% K_2SO_4. U. Mk. ließen sich süßholzähnliche Fasern und SiO_2-Stückchen erkennen. Nach der Berechnung der Vff. ist das Präparat hergestellt aus 12,4% Mineralsubstanz, 58,0% unl. organischem Pulver und 29,6% Extrakt von Iris versicolor, das unverfälscht in einer Ausbeute von 21,74% aus der Wurzel der Iris gewonnen wird und 5,5% Asche mit Al, Ca, K, Na und Spuren Fe hinterläßt. Der hohe Gehalt an organischer Substanz und der hohe K-Gehalt der Handelsware weist auf Verfälschung hin. — *Leptandrin* enthält 9,23% Feuchtigkeit, 71,23% in 90%ig. A. l. Substanz und nach dem Trocknen 17,55% Asche mit 68,18% $Ca_3(PO_4)_2$, 12,90% $Mg_2P_2O_7$, 1,15% $Fe_2(PO_4)_2$, 1,65% $Al_2(PO_4)_2$, 1,76% SiO_2, 14,36% K_2SO_4 u. scheint zusammengesetzt worden zu sein aus 17,86% mineralischer Substanz, 9,47% unl. organischem Pulver und 72,67% Extrakt von Veronica virginica, der aus der Pflanze mit 22,3% Ausbeute durch 90%ig. A.

extrahiert wurde und 1,44% Asche mit Ca, Mg, Al, K und Spuren Fe lieferte, war wohl verfälscht mit Ca-Phosphat zum Trocknen, mit K_2SO_4, um es fein pulv. zu können, und mit organischem Pulver. Wechselnde Mengen Fe_2O_3 (bis zu 5%) sind wahrscheinlich des Aussehens wegen zugesetzt. — *Podophyllin* des Handels enthielt 3,64% Feuchtigkeit, nach dem Trocknen 91,74% in 90%ig. A. l. Substanz, 1,31% Asche mit 5,33% SiO_2, 6,53% Fe_2O_3, 50,80% Al_2O_3, 3,60% MgO u. 33,74% Na_2SO_4, enthielt vielleicht einen geringen Zusatz von Na-Alaun, entsprach sonst ziemlich genau einem unverfälschten Extrakt von Podophyllum peltatum, mit 90%ig. A. in einer Ausbeute von 4,35% fast ohne Aschegehalt gewonnen wurde. (Pharmaceutical Journal [4] 23. 220—21. 24/2. [21/2.*] Edinburgh.) Lemmle

J. Rutherford Hill, *Bemerkung über eine Strychninmischung.* Aus einer Mischung von Pfefferminzwasser und Strychninhydrochloridlsg. B. P. 1898: 0,450 grain Strychnin, 0,049 grain HCl und 0,209 grain Mg-Hydratocarbonat enthielt, so daß 0,144 grain Mg-Salz mehr vorhanden als zur Neutralisation der HCl nötig war, schieden sich nach 24 Stdn. Strychninkristalle aus, die beim Gebrauch der Arznei eine große Gefahr bedeuten müßten, während die entsprechende Mischung mit Strychninhydrochloridlsg. B. P. 1885 mit 0,5625 grain Strychnin, 0,0614 grain gebundener 0,0274 grain freier HCl und 0,2090 grain also einem Überschuß über die HCl von 0,092 grain Mg-Hydratocarbonat völlig klar blieb. Zur Erklärung für dies verschiedene Verhalten der ähnlichen Lsgg. glaubt Vf. eine Wrkg. der CO_2 gefunden zu haben, die freigemacht in der Mischung zurückbleibt und mit dem $3(MgCO_3)$, $Mg(OH)_2$, $4H_2O$ sauren Mg-Carbonat $MgH_2(CO_3)_2$ bildet. (Pharmaceutical Journal [4] 22. 224—25. 24/2. [21/2.*] Edinburgh.) Lemmle

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Osmond und **G. Cartaud**, *Druck- und Schlagfiguren auf kristallinischen weichen Metallen.* Etwas erweiterte, um einige Winke für die Praxis vermehrte Wiedergabe des Inhaltes von C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 122—24; C. 1905. II. 644. (Bull. Soc. franç. Minéral. 28. 305—11. Dez. 1905.) Hazard

J. H. Van't Hoff, **P. Farup** u. **J. d'Ans**, *Untersuchung über die Bildungsweise oceanischen Salzablagerungen. XLVI. Anhydrit, Syngenit, Glauberit und Pentasalz bei 83° und das Entstehen von Chlorcalcium und Tachhydrit.* Die Grenze zwischen Anhydrit und Glauberit, die bei 25° im Mg-Sulfatheptahydrat liegt, liegt bei 83° in dessen Entwässerungsprod. Kieserit. Für die Zus. der Lsg. ergaben sich: 1000 H_2O, 17,9 Na_2Cl_2, 47,3 $MgCl_2$, 13,7 $MgSO_4$, 0,28 $CaSO_4$. Die Grenze zwischen Glauberit u. Syngenit, die bei 25° im Thenardit liegt, hat sich für 83° in das Gebiet des Glaserits verschoben bei folgender Zus. der Lsg.: 1000 H_2O, 40,7 Na_2Cl_2, 33,4 K_2Cl_2, 6,7 Na_2SO_4. Die Grenze zwischen Syngenit und Pentasalz wurde bei folgender Lsg. erreicht: 1000 H_2O, 40,5 Na_2Cl_2, 38,3 K_2Cl_2, 2 Na_2SO_4, 0,18 $CaSO_4$. Die Grenze zwischen Pentasalz und Anhydrit mit 1000 H_2O, 32,2 Na_2Cl_2, 30,8 K_2Cl_2, 20,6 $CaCl_2$, 0,07 $CaSO_4$. Bei der Best. dieser letzten Grenze wurde die doppelte Umsetzung von Anhydrid und Chlorkalium nach folgender Gleichung beobachtet:

$$6CaSO_4 + 2KCl + H_2O = Ca_6K_2(SO_4)_6H_2O + CaCl_2,$$

was besonders wichtig ist, weil es eine Möglichkeit bedeutet, das Tachhydritgebiet mit den Lsgg. zu erreichen, die in einem Punkte unter Ausscheidung von Tachhydrit eintrocknen. Die Ggw. des Mg in diesen Lsgg. würde zwar die Bldg. von Krugit und Polyhalit statt Pentasalz veranlassen; die doppelte Umsetzung unter Bldg. von $CaCl_2$ dürfte dadurch aber nur begünstigt werden.

Die früher ausgesprochene Vermutung, daſs Tachhydrit als letztes Prod. der iren Meeresausscheidung aufzufassen sei, läſst Vf. fallen: die Eindampfung gibt Gelegenheit zur Überschreitung der roten Linie (vgl. S. 75.)
Des weiteren gibt Vf. eine ihm zugegangene Mitteilung bekannt, in der PRECHT über das V. von Legg. mit bis zu 27 Mol. $CaCl_2$ auf 1000 H_2O berichtet: ler Grenze von Anhydrit und Salzton in einer Tiefe von 300 m, wo der Car- in sekundären Kainit übergeht, sind seit mehr als 10 Jahren geringe Mengen . mit ca. 7% $CaCl_2$ beobachtet worden. Ein Laugenausfluſs vom Mai bis Nov. zeigt zunehmenden $CaCl_2$-Gehalt, am 25/6. 5,9%, am 28/9. 12,5%, der Gehalt hloralkalien blieb mit zunehmendem $CaCl_2$-Gehalt fast konstant KCl ca. 2,5%, ca. 6%, der $MgCl_2$-Gehalt sank von 10,3 auf 4,0%. Die B. des $CaCl_2$ er- e wohl vorzugsweise in den oberen Schichten, wo der Kainit in ein Polyhalit- itkonglomerat übergeht. Syngenit ist da noch nicht gefunden worden. Wo Anhydrit auf der Erdoberfläche angetroffen wird, ist er in Gips übergegangen, eopoldshall z. B. auf einer Tiefe von etwa 30 m, und konnte so durch Ein- gen der gesättigten Gipslsg. in tiefere Schichten zur Kainitbildung beitragen. der Umwandlung des Carnallits in Kainit muſste $MgCl_2$ u. der gröſste Teil des tallwassers ausgelaugt werden unter Volumenverminderung um 50% u. H_2SO_4 te als Mg- oder Ca-Sulfat aus den oberen Schichten zugeführt werden. ogische Beobachtungen ergeben, daſs sich das Kali im Kainit in ursprüng- r Lagerstätte befindet, daſs von dem $MgSO_4$ aber ein groſser Teil in Lsg. zu- hrt ist. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1906**. 218—24. [8/2.*].)
LEIMBACH.

Fr. Reichert, *Die argentinischen Borkalklager*. Vf. teilt die Lagerstätten in nflötzartige reichere und in bankartige ärmere. Der Gehalt an B_2O_3 schwankt chen 30—40%. Der schlechten Transportverhältnisse wegen dürfte ein Kon- rationsverf. unumgänglich sein. Am aussichtsreichsten in dieser Beziehung te die Umsetzung mit der vielerorts in dem Trockengebiet des nordwestlichen ntiniens ausblühenden Soda erfolgen. (Chem.-Ztg. **30**. 150—52. 21/2. Buenos s.)
ETZOLD.

O. Stutzer, *Die Eisenerzlagerstätten bei Kiruna*. Vf. beschreibt kurz den igen Augitsyenit, den liegenden, im allgemeinen basischeren und den hangenden, öhnlich sauren Porphyr, sowie die Erzmasse (Magnetit und Apatit, Eisengehalt -71%). Den jetzt in intensiven Abbau genommenen Erzkörper denkt er sich epigenetisch-magmatischem Wege als nach oben gewanderte magmatische Aus- idung entstanden. Letztere verursachte auf ihrem Wege die Entstehung der ig mächtigen Imprägnationszonen. (Z. f. prakt. Geologie **14**. 65—71. 24/2. lberg.)
ETZOLD.

G. Linck, *Die Bildung der Oolithe und Rogensteine*. Auf Grund der MEIGENschen erwiesen sich alle fossilen Oolithe, bezw. Rogensteine als aus Kalkspat, die nten hingegen als aus Aragonit bestehend. Calciumcarbonat kann sich aus wasser abscheiden: 1. infolge Übersättigung an durch Flüsse zugeführtem $CaCO_3$, es durch Anreicherung des zugeführten Monocarbonats, sei es durch Überführung Bicarbonats in Monocarbonat; 2. infolge Fällung des Carbonats aus dem Sulfat ch Na- oder NH_4-Carbonat. Auf diese Prozesse hin wurde Seewasser bestimmter . untersucht. Dabei ergab sich: 1. Die maximale Lösungsfähigkeit zu 0,0191% CO_3. — 2. Das aus dem Bicarbonat im Seewasser sich etwa bildende Carbonat d bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze in gemäſsigten Klimaten stets lkspat, in den Tropen je nach der Jahreszeit, bezw. Temperatur auch Aragonit. bei findet keine Sphärolithbildung statt. — 3. Das aus Ca-Sulfat mit Na- oder

(NH_4)-Carbonat niedergeschlagene Ca-Carbonat ist in wärmeren wie kühleren Klimaten stets Aragonit und besitzt meist Sphärolithform. — 4. Aus sonst alkalischen Ca-Bicarbonatlsgg. schlägt sich das Ca-Carbonat in gemäßigten Klimaten stets als Kalkspat, in den Tropen meist als Aragonit nieder. — 5. Aus sonst alkalischen Sulfatlsgg. wird durch Na-, bezw. NH_4-Carbonat das Ca in Wärme (40°) und in Kälte (18°) als Kalkspat gefällt. — 6. Dies beweist die größere Löslichkeit in salzhaltigen oder -freien Lsgg. als in salzreichen, in kälteren als in wärmeren Lsgg. Kalkspat verhält sich umgekehrt. — Das Verschwinden des dem Meere durch die Flüsse zugeführten Ca-Carbonats ist zunächst auf die Tätigkeit der Organismen zurückzuführen. Bei Übersättigung an Ca-Carbonat müßte sich auf anorganischem Wege in kälterem Klima stets Kalkspat, in wärmerem Kalkspat und Aragonit bilden. Solch direkte Abscheidung geht aber nur lokal vor sich. Scheinbar anorganische Kalksteinbildung findet in größerem Maße statt, wo Na- und NH_4-Carbonate, aber wiederum organischen Ursprunges sind, auf das Ca-Sulfat des Seewassers einwirken. So entstandenes Ca-Carbonat ist stets Aragonit und besitzt in Ggw. löslicher Alkalicarbonate Sphärolithform. So sollen also alle Oolithe und Rogensteine anorgane BB., organische Reste oder Körner darin nur Einschlüsse oder Ankristallisationspunkte sein. Beim Fossilwerden gehen die Aragonite in Kalkspat über. Zuführung von Substanz führt z. B. zur B. von Schaumkalken. Direkte Abscheidung von Ca-Carbonat als Kalkspat findet nur als Abscheidung aus Dicarbonatlsgg. bei litoralen BB. in der Nähe von Flußmündungen und an geschützten Stellen statt. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilage-Band **16**. 495—513; Z. f. Kristall. **41**. 595—23/2. Jena. Ref. KAISER.)

K. Petrasch, *Beiträge zur experimentellen Petrographie.* Die Arbeit enthält Verss. über die Ausscheidungsmöglichkeiten bei verschiedenen Temperaturen und über die Reihenfolge der Mineralausscheidungen, sowie Vergleiche zwischen dem Verhalten von Gesteinspulvern und den entsprechenden chemischen Mischungen. Um ein Beispiel anzuführen, wurden 6 g chemische Mischung des Granits Reifnigg mit je 25 g Lithiumchlorid u. molybdänsaurem Na über 900° geschmolzen und ergaben ein sehr poröses Prod. mit wenig glasiger Grundmasse von hellgelber Farbe mit Oligoklas u. Albit in kleinen Körnern, Augit, sowie Magnetit. Neu gebildet wurden bei den Verss.: Feldspäte (Orthoklas u. mehrere Plagioklase), Leucit, Magnetit, Augit, Hornblende (?), Olivin, Nephelin, Eisenglanz, Tridymit. Der Leucit bildet sich sehr wahrscheinlich nur bei relativ hoher Temperatur, mehr sich Feldspäte bilden, um so mehr tritt der Leucit zurück. Die Ausscheidung des Magnetits durch Umsetzung eisenreicher Mineralien erfolgte stets früh wie in den natürlichen Gesteinen. Nephelin bildete sich gleichzeitig mit dem Leucit, wie bei Ggw. von Fluoriden. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **17**. 456—Z. f. Kristall. **41**. 636—38. 23/2. Graz. Ref. KAISER.)

F. Dienert und **E. Bouquet**, *Über die Radioaktivität der Trinkwässer.* Die Vff. benutzen ein Elektroskop nach ELSTER u. GEITEL in der von EVE u. SIEVEKING angegebenen Form (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **20**. 159; C. II. 942). Der App. wird zuerst mit 2 l dest. W., dann mit 2 l Quellwasser gefüllt u. aus der Differenz der Entladungsgeschwindigkeit der Sättigungsstrom in Ampère berechnet. Die für 4 Quellen erhaltenen Werte schwanken zwischen 1,4 und $2{,}55 \cdot 10^{-18}$ Ampère und beweisen eine, wenn auch geringe, so doch nachweisbare Radioaktivität. Die aktivste Quelle ist am bakterienreinsten. Die Quellen enthalten Emanation, welche sie aus dem Boden herauslösen. Dementsprechend ist die Luft in der Nähe der Quellen emanationsreicher als z. B. im Laboratorium. (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 449—50. [19/2.*].)

Edward Keller, *Arbeitsparende Vorrichtungen in dem Labor* das Laboratorium der Anaconda Copper Mining Company in Balti allem Cu, Ag und Au im Rohkupfer bestimmt werden, eingericht an der Hand von Abbildungen einige App., die sich für die M Metalle als wertvoll erwiesen haben, einen Teller zur Aufnah gläsern, einen Cylinder zum bequemen Abmessen der S., eine 10 Analysen, ebenso eine Filtriermaschine, ferner einen App., durc gläser von Spuren AgCl und $AuCl_3$ befreit werden sollen. Da selbsttätig in Rotation um eine vertikale Achse versetzt, während papier umwickelter Rührer nur lose hineingestellt infolge sein Platze bleibt und Boden u. Wandungen des Glases abreibt. Schli Vf. noch einige Werkzeuge für die Arbeiten am Versuchsofen, die Massenanalyse in Betracht kommen. (Journ. Franklin Inst. **161**. 101 [9/11.* 1905.] Baltimore.)

Gustav Mossler, *Über die Bestimmung kleiner Mengen Natri nesiumsulfat.* Na_2SO_4 läßt sich in $MgSO_4$ durch Kochen mit übers nicht nachweisen, da sich auch bei chemisch reinem $MgSO_4$ i doppelt oder $1^1/_2$-fach kohlensaures Salz gelöst findet, das sich nicht völlig zers., sondern beim Befeuchten u. Prüfen auf alkal. R geht. Die Flammenfärbung ist für den Na-Nachweis zu empfindli haltung bestimmter Bedingungen gelingt es, die nach Umsetzu reinem $MgSO_4$ mit $BaCO_3$ zu $BaSO_4$ und $MgCO_3$ durch CO_2 i Menge $MgCO_3$ und damit die Alkalinität des Filtrats in sehr eng stant zu halten; doch ist die Zunahme der Alkalinität bei Ggw. zur quant. Best. des letzteren verwendbar, da ein Gehalt bis 1 Titration überhaupt nicht erkennbar ist, und bei höherem Gehalt Alkalinität nur ein geringer Bruchteil der erwarteten ist. — Auch des Mg mit h. $Ba(OH)_2$ wird durch Auskochen nicht entfernbar zurückgehalten. Die Ursache dieser Zurückhaltung ist keine me des voluminösen $Mg(OH)_2$-Nd., da bei konstantem Na_2SO_4-Gehalt da Alkali mit der Vergrößerung des Nd. durch größere Mengen sprechend zunimmt; dies schließt auch die Annahme einer festen scheinlich bildet sich eine leicht zu $Mg(OH)_2$ u. NaOH hydrolysie oxydnatronverb., was mit der festgestellten Abhängigkeit des Alkalis von der Wassermenge und dem Gehalt an gelöstem Körp

Brauchbar ist folgende Methode: Man löst 12,5 g kristallisierte 250 ccm-Meßkolben mit 30—40 ccm W., setzt 125 ccm SCHAFFGOT $(NH_4)_2CO_3$ u. 360 ccm NH_3 von der D. 0,96 mit W. zu 1 l gelöst] noch 3—4 ccm zur Marke fehlen, u. läßt 12—14 Stdn. stehen, wo Volumenvergrößerung das Mg bis auf einen konstanten, in Lsg. von $MgSO_4$ als körniges Magnesiumammoniumcarbonat ausfällt. bis zur Marke auf, filtriert, dampft 200 ccm des Filtrates in eine Schale ein, verjagt die Ammoniumsalze u. glüht. Der Rückstand konstanten Menge $MgSO_4$ (0,029 g) und dem eventuell vorhandene mit SCHAFFGOTscher Lösung erhaltene Nd. enthält kein Na; K Teil als Magnesiumkaliumcarbonat mitgerissen, weshalb die Me direkt anwendbar ist, wenn nur Na vorliegt. Bei Anwesenheit Magnesiumniederschlag nach dem Auswaschen mit SCHAFFGOTsche

d. gefällt und das K_2CO_3 ausgelaugt. (Z. Österr. Apoth.-V. 42. 53—54. 27/1. 67 bis 69. 3/2. Chem.-pharm. Lab. d. Allg. österr. Apoth.-Vereins.) BLOCH.

L. Grimbert, *Über die Reaktion von Schlagdenhauffen.* Der *Nachweis des Mg* durch Natriumhypojodit nach SCHLAGDENHAUFFEN ist insofern unbequem, als man genötigt ist, das Reagens, eine goldgelbe Lsg. von Jod in 2%ig. Natronlauge, stets frisch zu bereiten. Besser verfährt man in der Weise, daſs man 10 ccm der zu prüfenden Fl. mit 5 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. und 2—3 Tropfen einer konz. Natriumhypochloritlsg. versetzt; bei Ggw. von Mg erhält man einen rötlichbraunen, flockigen, an Eisensesquioxyd erinnernden Nd. Die Rk. ist bei einer Verdünnung von 1 : 2000 noch sehr deutlich wahrnehmbar; die Fl. muſs neutral, bezw. darf nur sehr schwach alkal., jedoch niemals sauer sein. Der Nd. selbst ist ein sehr unbeständiger Körper. — Die Rk. von SCHLAGDENHAUFFEN tritt weder mit Erdalkali-, noch mit Lithiumsalzen ein, sie ist jedoch weniger empfindlich, als die Ammoniummagnesiumphosphatfällung. (J. Pharm. Chim. [6] **23**. 237—39. 1/3. [2/2.*].) DÜSTERB.

Carl Goldschmidt, *Quantitative Bestimmung von Silber und Gold. Silber* fällt metallisch quantitativ aus, wenn man die Ag-Lsgg. mit Kobaltblech kocht, u. läſst sich als schwarzes Pulver zur Wägung bringen. *Gold* fällt quantitativ aus, wenn man Nickelblech in sd. Goldlsgg. taucht, und kann als braunes Pulver bestimmt werden. — Ni und Co dienen als Katalysatoren für Au und Ag. (Z. f. anal. Ch. **45**. 87.) BLOCH.

Ernst Murmann, *Über die Bestimmung des Kupfers als Rhodanür.* Vf. empfiehlt die Best. des Cu als Rhodanür neben jener als Sulfür für einzelne Cu-Bestst., bei welchen weder Elektrolyse, noch Titration angewendet werden können. Bei der Fällung hat man einen Überschuſs von SO_2 und von Rhodanid zu vermeiden; das Auswaschen geschieht am besten mit einer Lsg. von K-Rhodanid in wss. SO_2, schlieſslich mit etwas A. Die Methode liefert auch bei Ggw. von Pb und Zn gute Resultate. (Österr. Chem. Ztg. [2] **9**. 67. 1/3. Pilsen.) BLOCH.

Julius Donau, *Über eine neue Methode zur Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen.* Vf. fand, daſs zwischen Leitfähigkeitszunahme und Goldgehalt einer Lsg., in der Goldchloridchlorwasserstofflsg. durch CO reduziert ist, ein zur Ermittlung des Goldgehalts verwertbarer Zusammenhang besteht. Beim Pd ist die Leitfähigkeit dem Metallgehalt der Lsg. innerhalb gewisser Grenzen proportional.

Zur Bestimmung des Goldes wurde die Lsg. von z. B. Goldchloridchlorwasserstoffsäure im U-förmigen Leitfähigkeitsgefäſs durch Einleiten von CO direkt reduziert u. durch kontrollierendes Messen das Maximum der Wrkg. des CO ermittelt. Die Leitfähigkeitszunahme ist von der Menge der anwesenden freien S. etwas abhängig, was sich durch die folgende Interpolationsformel ausdrücken läſst:

$$d = 0{,}000476 + 0{,}277\,l + 10\,l^2 \ldots .$$

(d Leitfähigkeitszunahme, l anfängliches Leitvermögen).

Aus dem Versuchsmaterial ergibt sich, daſs jedem Goldgehalt (s) mit bestimmtem Anfangsleitvermögen (y), das je nach dem Gehalt an HCl (auch bei gleichem Goldgehalt) verschieden ist, eine bestimmte Leitfähigkeitszunahme entspricht. Da die x, y, s bindende Funktion nicht bekannt ist, so wurde eine empirische Funktion angenommen u. mit Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate die Gleichung: $s = 1{,}76\,x - 0{,}0237\,x\,y + 0{,}0138\,x^2 - 0{,}0011\,x^3\,y + 0{,}000738\,x\,y^2$ abgeleitet. Hierbei ist s die Anzahl mg Au in 100 ccm, x u. y sind die mit 10^4 multiplizierten

übrigen Leitfähigkeitsbestimmungen. Die hiermit berechneten Zahlen halb der Versuchsfehler mit den gefundenen. Die Ermittlung des G wie Vf. im Original zeigt, auch graphisch geschehen. Es lassen sich von 10 ccm Fl. 50 μ mit hinlänglicher Genauigkeit u. einem mittl $+1\,\%$ feststellen.

Die Bestimmung des Pd gestaltet sich insofern einfacher, a keitszunahme vom Gehalt an freier S. ganz unbedeutend abhängig Gehalt nahezu proportional ist. Der aus zahlreichen Verss. mittlere Proportionalitätsfaktor ist $121 \cdot 10^3$. Durch Multiplikatio dem Leitfähigkeitszuwachs erhält man die Anzahl mg Pd in 100 cc Fehler beträgt $+0{,}3\,\%$. (Monatshefte f. Chemie **27**. 59—70. 30/1. 19(

Leopold Schneider, *Beiträge zum Goldprobierverfahren*. Di im wesentlichen: 1. aus der Läuterung des Goldes durch oxydiere mit Blei unter Zugabe von Silber, wobei die entstehenden feurigflüs unedlen Metalle von einer porösen Unterlage aufgesaugt werden, u abscheidung aus der Legierung der geläuterten Edelmetalle dur HNO_3. Die Ausführung der Probe geschieht nach einem Über Münsdirektoren der Wiener Münskonferens vom Jahre 1857. Vf. gehend die unvermeidlichen, bezw. möglichen Fehlerquellen der ei des Probierverf. bei der Probenahme, dem Ein- und Auswägen d Bleischweren und der Quartierung, der Kupellation, dem Abtreil Größe des Goldverlustes beim Abtreiben, die Beschaffenheit des Ko nieren und Solvieren. Nur wenn man alle die in Betracht komme bezüglich deren auf das Original erwiesen sei, berücksichtigt, ka Kontrolle der Münserzeugung erforderliche Genauigkeit erzielt werd f. Berg-Hütt. **54**. 81—84. 17/2. u. 96—100. 24/2. Generalprobieramt.)

P. Carles, *Zur technischen Weinsäurebestimmung*. (Bull. Soc. **35**. 171—74. 5/3.; Chem. News **93**. 107—8. 9/3. — C. **1906**. I. 967.

Utz, *Beiträge zur Untersuchung von Harzöl*. 10 ccm *Harzöl* lö mit $10\,\%$ *Mineralöl* gemischt, in 6 ccm Aceton klar auf; bei Ggw. ralöl bleibt das Gemisch in 0,5—0,6 ccm Aceton klar, trübt sich Aceton und wird erst nach Zusatz von 8,5—10,7 ccm Aceton wie Mischung gleicher Teile Harzöl und Mineralöl ist selbst nach Zusat Aceton noch opalisierend. Das Verf. von MORAWSKI u. DEMSKI (**258**. 39) ist daher zum Nachweis geringer Zusätze von Mineralöl Harzöl ungeeignet. Besser ist die Methode von FINKENER (Z. f. 652) mittels eines Gemisches von 10 Vol. A. + 1 Vol. Chlf.; einzel brauchen nach Vf. bis zu 17 ccm dieser Mischung (vgl. WIEDER Chem. **93**. 394); immer bleibt aber etwa zugesetztes Mineralöl ung sich Harzöl wie Mineralöl. Im Anschluſs an die Unterss. von HOLD Vers.-A. Berlin **19**. 39; C. **1901**. II. 563) und von WALKER u. ROB Analyst **27**. 238; C. **1902**. II. 828) fand Vf., daſs Harzöle verschied zur Lsg. benötigen; was bei dem Verf. von HOLDE (l. c.) unter He Brechungsindex von Harzöl — derselbe wird durch Mineralöl erniedr achten ist. Verss. mit HNO_3 oder HCl lieferten keine befriedigen dagegen scheint die Behandlung mit kons. H_2SO_4, bezw. rauchend HERZFELD zur Unters. von Terpentinöl angegebenen Apparat zur E Mineralöl in Harzöl dienen zu können. Man schichtet in der Büret 30 ccm rauchender H_2SO_4 10 ccm des betreffenden Harzöles, mis

des unangegriffenen Öles ab und bestimmt dessen Refraktion. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 13. 48—50. März. Würzburg. Hyg.-chem. Unters.-Stat.) ROTH-Breslau.

Friedrich Sperling, *Die Isonitrosoreaktion des Phenyldimethylpyrazolons und seiner wichtigsten Abkömmlinge.* Nach dem deutschen Arzneibuch werden 2 ccm der wss. Lsg. (1 : 100) von Antipyrin durch 2 Tropfen rauchender HNO_3 grün und durch einen nach dem Erhitzen zum Sieden zugesetzten weiteren Tropfen dieser S. rot gefärbt. Vf. zeigt, daſs die auf der B. von Nitrophenyldimethylpyrazolon beruhende Rotfärbung mit überschüssiger h. HNO_3 nicht immer scharf eintritt; unter Umständen tritt eine mehr bräunliche Verfärbung auf, die durch Nebenrkk. (B. von neuem Nitrosokörper, NO_2) hervorgerufen wird. Zweckmäſsig ersetzt man die Kochprobe durch folgende Rk.: Man versetzt 2—3 ccm einer wss. Lsg. von *Phenyldimethylpyrazolon* (1 : 100) mit 2 Tropfen rauchender HNO_3 und unterschichtet nach dem Eintritt der Grünfärbung vorsichtig mit ca. 5 ccm konz. H_2SO_4; an der Berührungszone entsteht ein kirschrot gefärbter Ring, dessen Farbe sich beim Schütteln der ganzen Fl. mitteilt. Die Rk. ist charakteristisch für Antipyrin und seine Derivate, ausgenommen Amidopyrin. — Bei Phenol und Resorcin (s. u.) bewirkt der Zusatz von konz. H_2SO_4 sofort stürmische Nitrierung. — *Dimethylamidoantipyrin* (*Pyramidon*) färbt sich mit konz. HNO_3 violett, dann mit konz. H_2SO_4 weingelb; läſst man erkalten und setzt noch etwas HNO_3 zu, so wird die Gelbfärbung intensiver, und man erhält bei nochmaligem Unterschichten mit H_2SO_4 einen rotbraunen Ring.

	2 ccm einer Lsg. in der Stärke von	Zusatz von HNO_3 bewirkt	Nach dem Unterschichten mit konz. H_2SO_4 entsteht
Salicylsäure . . .	1 : 500	—	goldgelbe Färbung
Chinin, Sulfat . . .	1 : 100	—	" "
Chinin, Chlorhydrat	1 : 200	—	" "
Cocain, Chlorhydrat	1 : 100	—	Lsg. bleibt farblos
Codeïn, Chlorhydrat	1 : 100	—	orangegelbe Färbung
Phenol	1 : 100	weingelbe Färbung	rotbraune Färbung [1]
Resorcin	1 : 100	gelbbraune Färbung	" " [2]
Antipyrin	1 : 100	Grünfärbung	kirschrote Zone
Antipyrin, Salicylat	1 : 200	"	" "
Migränin	1 : 100	"	" "
Pyramidon	1 : 100	Violettfärbung	weingelbe Färbung
Tussol	1 : 100	Grünfärbung	kirschrote Zone

[1]) Trübung. — [2]) Lebhafte Gasentwicklung.

(Z. Österr. Apoth.-V. 44. 51—52. 27/1. [24/1.*] Chem. Lab. d. Mil.-San.-Komitees.) BLOCH.

W. B. Cowie u. **William Dickson**, *Der Nachweis von Pepsin durch die Biuretreaktion.* Vff. haben gefunden, daſs die PIOTROWSKIsche Biuretrk., die auf der Färbung bei Zusatz von $CuSO_4$ und KOH beruht, bis zu einem gewissen Punkte in dem Maſse schärfer wird, als die Digestion fortschreitet und so den Grad der Ausdehnung der Peptonisation zu bestimmen erlaubt, und haben folgendes Verf. ausgearbeitet: Unkoaguliertes Eiweiſs in einer Menge, die 1 g getrocknetem Eiweiſs entspricht, wird in einem Mörser mit 10 ccm W. von 40° zerrieben, mit weiteren 10 ccm W. von 40° in eine 100 ccm-Flasche gebracht und in 15 Minuten auf dem Wasserbad koaguliert. Auf 40° abgekühlt und mit 0,25 g Pepsin versetzt, wird es mit 25 ccm $^1/_{10}$-n. HCl kräftig geschüttelt, in W. gestellt, 4 Stdn. darin eingetaucht,

zu. 10 ccm der Lsg. versetzt man mit 13 ccm Zn-Sulfat und 0,2 ccm H_2SO_4 (1 : 4), erhitzt zum Sd., kühlt rasch ab und filtriert. 5 ccm des Filtrats mischt man mit 15 ccm W., 1 ccm einer 0,5%ig. Lsg. von $CuSO_4, 5H_2O$ und füllt mit 30%ig. NaOH-Lsg. auf 80 ccm. Die hierbei entstehende Färbung vergleichen Vff. mit einer $KMnO_4$-Lsg., die sie herstellen, indem sie zu 75 ccm destilliertem W. so lange eine Lsg. von 0,04 g $KMnO_4$ in 1000 ccm (bei 15,5°) fliefsen lassen, bis die Färbung beider Lsgg. übereinstimmt. Die Methode ist vor allem auch wertvoll für vergleichende Bestst., z. B. der Aktivität von Pepsinwein, Pepsinglycerin und Pepsinelexieren. (Pharmaceutical Journal [4] **22**. 221—23. 24/2. 21/2. Edinburgh.) LEIMB.

Arthur George Green, H. Yeoman u. R. Jones, *Untersuchung der Farbstoffe auf der tierischen Faser.* Es existieren zahlreiche Tabellen, von LANGE, KNECHT und LÖWENTHAL, RAWSON, LUNGE, GNEHM, HERMANN u. a., in welchen die Rkk. der verschiedenen *Farbstoffe* mit den SS., Alkalien, Zinnchlorür angegeben sind, es fehlt aber bisher der systematische Weg für die Best. eines Farbstoffs. Die Vff. haben eine Methode der systematischen Analyse für Farbstoffe auf animalischer Faser ausgearbeitet, und zwar zunächst nur für einheitliche Farbstoffe oder für Gemische von Farbstoffen derselben Klasse. Die Methode beruht auf zwei Operationen: in der ersten zieht man den Farbstoff von der Faser ab und untersucht sein chemisches Verhalten, in der zweiten reduziert man ihn und beobachtet den Verlauf der Reoxydation. Liegt der Farbstoff in Substanz vor, so reduziert man mit Zinkstaub und oxydiert mit Luft und mit Chromsäure; befindet sich der Farbstoff auf der Faser, so reduziert man mit Hydrosulfit und oxydiert mit Luft und mit Kaliumpersulfat. Nach ihrem Verhalten gegenüber diesen Agenzien gruppieren sich die Farbstoffe in folgender Weise: 1. Durch Hydrosulfit entfärbt und an der Luft regeneriert werden: Azine, Oxazine, Thiazine, Indigo. — 2. Durch Hydrosulfit entfärbt u. nicht an der Luft, wohl aber durch CrO_3 regeneriert werden Triphenylmethanfarbstoffe. — 3. Durch Hydrosulfit werden endgültig zerstört Nitroso-, Nitroazofarbstoffe. — 4. Durch Hydrosulfit werden nicht verändert: Pyrone, Akridine, Chinoleïne, Thiazole, gewisse Anthracenfarbstoffe. — 5. Durch Hydrosulfit in braune Prodd. verwandelt und an der Luft oder durch Persulfat regeneriert werden die meisten Anthracenfarbstoffe. Hat man die Klasse und die chemischen Rkk. eines Farbstoffs bestimmt, so bleibt unter Berücksichtigung seiner Nuance nur noch die Wahl zwischen wenigen, einander nahestehenden Farbstoffen. Bezüglich der Ausführungsform der Analysen und der dazu notwendigen Tabellen mufs auf das Original verwiesen werden. (Mon. scient. [4] **20**. I. 181—92. März.) PRAGER.

Technische Chemie.

Bernhard Weishan, *Gasofen und Halbgasofen.* (Vgl. Tafel, S. 1057.) Sowohl Siemens- als auch Weardaleofen, beides Gasöfen, sind dem Halbgasofen überlegen, besonders dann, wenn Staub- oder Grieskohle von geringem Heizwert zur Verfügung stehen. (Stahl u. Eisen **26**. 278—79. 1/3. [4/2.] Oswiecim.) BLOCH.

M. Schweig, *Untersuchungen über die Differentiation der Magmen.* Vf. stellte Verss. an, um die Grenze der Aufnahmefähigkeit eines Silikates für an seiner Zus. teilnehmende Elemente bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zu bestimmen. Als Ausgangsmaterial diente ein vom Gesichtspunkte der Schmelzbarkeit ausgewähltes Glas ungefähr von der Zus. des Eläolithporphyrs von Beemerville.

Dasselbe wurde in einem Siemensregenerativofen in verdecktem Hafen aus den [illegible] materialien geschmolzen. Die Schmelzverss. wurden in einem DEVILLEschen [illegible] vorgenommen, in dem 1450° erreicht werden konnten. Das gepulverte Ausgangsmaterial wurde mit der zuzusetzenden Substanz gut gemischt, nochmals gepulvert und in einen ROSEschen Porzellantiegel gefüllt, der nie Resorptionserscheinungen aufwies. Aus dem Glasfluß wurden mit der Zange einige Glasfäden herausgezogen, ein nicht völlig gelöster Bestandteil bildete Knötchen in diesen Fäden. In dieser Weise wurde nun bestimmt, wie viel SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO des Ausgangsmaterial aufzunehmen vermochte. Weiter wurden die Basen abgeschieden, dann die Lösungsfähigkeit des Gesteins für SiO_2 festgestellt. Ausführlich besprach dann Vf. die Erklärung der Differentiationsvorgänge unter Benutzung der Erfahrungen der Technik (vor allem der Glastechnik) in Bezug auf *Spaltungsvorgänge bei künstlichen Glasflüssen*. Er erklärt die Differentiation als eine Kristallisation hervorgerufen durch Temperaturerniedrigung oder Druckvermehrung (im Anschluß an DUROCHER und G. F. BECKER). Dabei tritt unter Umständen eine Trennung der Kristalle von der Mutterlauge nach der D. ein. Sind die entstandenen Kristalle nur labil (Entstehung unter hohem Druck), so werden sie bei Druckentlastung oder erhöhter Temperatur wieder flüssig und liefern chemisch different [illegible] (N. Jahrb. f. Mineral. Beilage-Band **17**. 516—64; Z. f. Kristall. **41**. 636—[illegible] Jena. Ref. KAISER.)

A. Gröger, *Technische Neuerungen auf dem Gebiet der Zuckerindustrie*. [illegible] rungen in Bezug auf Saftgewinnung, Saftreinigung, Verdampfung und Verkochung, Nachproduktenverff., Darst. der Konsumzucker, Kesselhausbetrieb, Abwässerreinigung und Diversa. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **30**. 258—74. Februar. [illegible])

Hans Walther, *Belichtungsversuche mit einer künstlichen Lichtquelle zur Prüfung von Färbungen auf Lichtechtheit* ist man bisher auf Benutzung des natürlichtes während der Sommermonate angewiesen. Vf. untersuchte das Verhalten lichtempfindlicher Farbstoffe gegenüber den ultravioletten Strahlen, indem er als Lichtquelle eine HERÄUSsche Quarzglaslampe anwandte. Es zeigte sich zwar innerhalb von Stunden schon ein Verschiefsen der Färbungen, allein dieses erfolgt keineswegs im gleichen Sinne wie unter der Einw. des Sonnenlichtes; ähnlich, nur schwächer wie die Quarzglaslampe von HERÄUS wirkt die Ultraviolettquecksilberlampe von [illegible] und Gen. („Uviollampe"). Die bleichende Wrkg. des Sonnenlichtes beruht also nicht auf dem Vorhandensein der ultravioletten Strahlen **allein**, und vor der Verwendung des ultravioletten Lichtes zur Prüfung von Farbstoffen auf Lichtechtheit ist zu warnen. (Färberzeitung **17**. 65—67. 1/3.)

Auguste und **Louis Lumière**, *Über eine neue photographische Methode mit lichtempfindliche, sich direkt im Licht schwärzende Schichten gibt, ohne daß sie lösliche Silbersalze enthalten*. In systematischen Verss. wurde gefunden, daß Silberhalogen-, besonders -chloridschichten, vermischt mit reduzierenden Stoffen, sich ähnlich wie Papiere mit l. Silbersalzen im Licht direkt schwärzen, dabei aber härter und diesen Papieren auch in anderer Hinsicht überlegen sind. Während die aromatischen Amine wenig geeignet sind, scheinen die Phenole und Triaryle besonders das Resorcin, von guter Wrkg. zu sein. Nicht ausgeschlossen scheint, daß auch anorganische Salze, wie Nitrite, Arsenite und andere den Chlorsilberschichten ähnliche Eigenschaften verleihen. (Mon. scient. [4] **20**. I. 174—[illegible])

Werner Esch, *Kautschuk und Guttapercha*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1905. (Chem.-Ztg. **30**. 195—98. 7/3.)

Niederstadt, *Die rauchfreie Verbrennung, deren Mittel und Wege zur Lösung der Rauchfrage.* Bericht über vom Verein gegen Rauchplage für Feuerungsbetrieb angestellte Verss. zur Erzielung möglichst vollkommener u. rauchfreier Verbrennung bei höchster Ausnutzung der Brennstoffe im Betrieb. Das Leitmotiv der Verss. bildet, eine raschere und vollkommenere Mischung von Gasen und Luft herbeizuführen. — Herausgegriffen aus den in Kürze nicht gut wiederzugebenden Resultaten sei, daſs in der Rauch- und Schlackenbildung sich die Briketts den Kohlen überlegen zeigten. Zu empfehlen ist bei gröſseren Häuserkomplexen die Einführung von Centralheizung. (Z. f. angew. Ch. **19**. 142—44. 26/1. 1906. [10/10. 1905.] Hamburg.) BLOCH.

A. Peters, *Neuerungen an Ammoniakgewinnungsanlagen.* Beschreibung verschiedener Vorrichtungen zur automatischen Regulierung der Kalkmilchzuführung bei Ammoniakabtreibeapp. (App. von DELBRUCK; System BAYENTHAL), sowie zur Vermeidung von Ammoniakverlusten in Ammoniumsulfatfabriken (System HARTMANN; Verf. von WOLTER. (J. f. Gasbel. **49**. 163—67. 24/2. Köln.) BLOCH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 168229 vom 16/10. 1904. [15/2. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung acetylierter Indophenole.* Die B. von Indophenolen durch gemeinsame Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenolen nimmt bekanntlich keinen glatten Verlauf, und aus diesem Grunde ist dieser Weg für die Darst. der Indophenole in fabrikatorischem Maſsstabe wenig geeignet. Es wurde nun gefunden, daſs die Indophenolbildung sehr glatt und mit wesentlich besserer Ausbeute verläuft, wenn man vom Acet-p-phenylendiamin ausgeht und durch Zusammenoxydation desselben mit Phenolen die Acetverb. der entsprechenden Indophenole bildet. Die Oxydation wird in alkal. Lsg. durch Hypochlorit oder Ferricyankalium bewirkt. Das *Indophenol* aus *Acet-p-phenylendiamin* u. *o-Kresol* kristallisiert aus h. W. in ziegelroten Nädelchen, sll. in A.; beim Erwärmen mit Schwefelnatrium entsteht die Leukoverb. unter gleichzeitiger Entacetylierung. Das Indophenol aus Acet-p-phenylendiamin und *Phenol* ist ein braunrotes Pulver, dessen Lsg. in W. und in A. braunrot. Die Prodd. sollen entweder als Indophenole oder nach Reduktion und Abspaltung der Acetylgruppe zur Darst. von Schwefelfarbstoffen verwendet werden.

Kl. 12p. Nr. 168292 vom 14/4. 1904. [1/3. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxyl.* Es wurde gefunden, daſs sich die *Anthranilodiessigsäure* (I.) in technisch vorteilhafter Weise in Indoxyl u. sonach auch in *Indigo* überführen läſst, wenn man sie zunächst nach dem Verf. des Patents 128 955 (vgl. C. **1902**. I. 690) in Indigodiessigsäure (II.) umwandelt und diese dann entweder in wss., alkal. Lsg. mit Luftsauerstoff oxydiert oder mit anderen oxydierenden Agenzien, wie Bleisuperoxyd, Kaliumpermanganat, Chlorlauge etc., behandelt. Es bildet sich hierbei zunächst die Isatinessigsäure (III.), welche leicht schon beim Eindampfen ihrer alkal. Lsgg. unter Abspaltung der CO-Gruppe und B. von Ameisensäure in die *Phenylglycin-o-carbonsäure* (IV.) übergeht. Letztere läſst sich dann in bekannter Weise in *Indoxyl* überführen. Die Rk. vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

I. $C_6H_4<^{CO(OH)}_{(NCH_2\cdot CO\cdot OH)_2}$ II. $C_6H_4<^{CO}_{N}>C:C<^{CO}_{N}>C_6H_4$ III. $C_6H_4<^{CO}_{N}>C$

IV. $C_6H_4<^{CO(OH)}_{NH\cdot CH_2\cdot CO(OH)}$ $CH_2\cdot CO(OH)$ $CH_2\cdot CO(OH)$ $CH_2\cdot C$

Anstatt die Isatinverb. zunächst in die Phenylglycin-o-carbonsäure u. s. in Indoxyl überzuführen, kann man auch die neutralen Salze der Isatinsäure unmittelbar mit Ätzalkalien event. unter Zusatz von Oxyden der Erdalkalien behandeln. Die *Isatinessigsäure* fällt aus der gelbroten alkal. Lsg. beim Ans. in zarten gelbroten Kristallnadeln aus, F. 198—199°; ll. in Eg. und in A. v. W. oder Ä.; ihr Phenylhydrazon schm. bei 242°.

Kl. 12p. Nr. 168293 vom 8/3. 1905. [2/3. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zu Herstellung leicht löslicher Doppelsalze aus 1,3-Dimethylxanthin, bezw. 1,3,7-Trimethylxanthin und Bariumsalicylat.* Das Verf. zur Herst. ll. Doppelsalze aus *1,3-Dimethylxanthin* (*Theophyllin*), bezw. *1,3,7-Trimethylxanthin* (*Koffein*) und Bariumsalicylat besteht darin, daſs man 2 Mol. 1,3-Dimethylxanthin, bezw. 2 Mol. 1,3,7-Trimethylxanthin auf 1 Mol. Bariumsalicylat einwirken läſst. Man trägt das Xanthinderivat in die wss. Lsg. der berechneten Menge salicylsauren Bariums ein und bringt die erfolgter Lsg., welche schon in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen sofort eintritt, die erhaltene Lsg. des Doppelsalzes zur Trockne, was am besten durch Eindampfen im Vakuum geschieht. Die so erhaltenen Doppelsalze haben vor den aus Theobrominbarium und Natriumsalicylat erhaltenen Verb. (vergl. Patentschrift 164424; C. **1905**. II. 1474) den Vorzug, nicht kohlensäureempfindlich zu sein, da das Barium hier an Salicylsäure gebunden bleibt. Die leichte B. der vorbeschriebenen Salze ist überraschend, da das Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) selbst in der Lsg. von salicylsaurem Barium nicht auflöst. Die neuen Doppelsalze $(C_7H_8N_4O_2)_2\cdot(BaC_7H_5O_3)_2$ und $(C_5H_{10}N_4O_2)_2\cdot Ba(C_7H_5O_3)_2$ sollen in der Medizin besondere als kräftig wirkende Diuretica Verwendung finden.

Kl. 15b. Nr. 167599 vom 14/10. 1904. [29/1. 1906].

(Zus.-Pat. zu Nr. 147131 vom 8/11. 1901; vgl. C. **1904**. I. 230.)

Neue photographische Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Steglitz, *Verfahren zur Übertragung von Mustern aller Art durch chemische Einwirkung des Lichtes auf die Übertragungsfläche.* Bei dem Verf. des Hauptpat. hat sich der Übelstand gezeigt, daſs die Abdrücke von Originalen, namentlich von „verschleierten" Negativen, zu hart sind, d. h. daſs die feinen Halbtöne in den Lichtern nicht zur Erscheinung kommen. Dies kann vermieden werden, wenn man die katalysierende Originale mit Lsgg. solcher Stoffe behandelt, die die katalysierende Kraft der Bildsubstanz vermindern, wie z. B. *Thioharnstoff*, *Thiosinamin*, *schweflige Säure*.

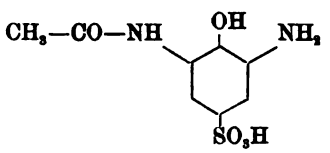
Kl. 15k. Nr. 167365 vom 12/8. 1903. [25/1. 1906].

Julius Precht, Hannover, und **Carl Piepenbrinck**, Rüttenscheid bei Essen (Ruhr), *Verfahren zur Herstellung von Zurichtungen, welche durch Aufdrucken der Druckform auf eine lösliche Schicht und Weglösen der nicht bedruckten Stellen entstehen.* Um Zurichtungen von ausreichender Widerstandskraft u. Zähigkeit herzustellen, wird nun ein *alkohollöslicher Lack* (*Spirituslack*) als l. Schicht und als Lösungsmittel verwendet. Die aufgedruckten Stellen werden vor dem Ablösen der nicht bedruckten, mit einem in A. unl. Pulver, wie Asphalt oder, wenn der Zurichtung sehr groſse Härte haben soll, Quarzpulver oder Mischungen beider, eingestäubt.

Carl Flock, Berlin, und K. Mehner, Friedenau, *Verfahren zur Ausnutzung schwerlöslicher und unlöslicher Kalimineralien zu Düngezwecken.* Um die Phosphorsäure der *Thomasschlacken* in schwachen SS. l. zu machen, hat man der Schlacke, solange sie noch feurigflüssig ist, bereits Sand zugesetzt; auch ist zu gleichem Zweck bereits Thomasschlacke mit künstlichem Alkalisilikat (Wasserglas) versetzt worden. Zu demselben Zweck wird nunmehr natürliches Kaligestein, namentlich *feldspat*haltiges, wie *Phonolith*abfall der fl. Thomasschlacke zugesetzt, wodurch zugleich das *Kali* des ersteren und die *Phosphorsäure* der letzteren aufgeschlossen werden soll, und zwar letztere weiter, als dies beim Zusatz von Sand geschieht, so daſs ein doppelter Effekt erzielt wird. Unter Thomasschlacke ist dabei nicht nur die aus dem Thomasverf. im engeren Sinne, nämlich aus dem Konverter hervorgehende Schlacke zu verstehen, sondern jede phosphorsäurereiche Schlacke aus dem basischen Stahlverf., also auch diejenige aus dem ursprünglichen oder modifizierten *Martinprozeſs*, z. B. dem *Bertrand-Thiel-Prozeſs.*

Kl. 22a. Nr. 167257 vom 8/7. 1903. [22/1. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen.* Monoazofarbstoffe von ähnlichen Eigenschaften wie die des Pat. 156 564 (vgl. C. **1905.** I. 480) werden erhalten, wenn man an Stelle der dort verwendeten *Acetyldiaminophenolsulfosäure* die isomere S. (s. nebenst. Formel) verwendet, welche man durch Reduktion der *Acetylnitroaminophenolsulfosäure*, $OH—NO_2—NH_2—SO_3H = 1:2:6:4$, erhält. So färbt z. B. der mit 1,8,3,6-Aminonaphtoldisulfosäure erhaltene Farbstoff Wolle direkt in saurem Bade violett. Die Farbe verwandelt sich bei der Nachbehandlung mit Bichromat in Blauschwarz.



Diese Färbung ist auſserordentlich gleichmäſsig und besitzt hervorragende Wasch-, Walk- und Lichtechtheit. Auſser mit der vorgenannten S. wird die Acetyldiaminophenolsulfosäure noch mit β-Naphtol, Resorcin, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure, 2,3-Aminonaphtol-6-sulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-4-sulfosäure zu analogen Farbstoffen gekuppelt. Das Egalisierungsvermögen dieser Farbstoffe ist wesentlich besser, als das der entsprechenden bekannten Farbstoffe aus o-Aminophenol-p-sulfosäure, o-Aminokresol-p-sulfosäure und o-Nitro-o-aminophenol-p-sulfosäure.

Kl. 22a. Nr. 167258 vom 4/8. 1903. [22/1. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen.* Wird die *p-Acetylalkylamino-o-aminophenol-o-sulfosäure*, welche man durch Sulfierung, Nitrierung und Reduktion des Acetylalkyl-p-aminophenols erhält, mit salpetriger S. behandelt, so geht sie in eine gelb gefärbte, ll. Diazoverb. über, die, mit Aminen und Phenolen kombiniert, wertvolle beizenfärbende Monoazofarbstoffe liefert. Diese sind durch lebhafte Nuancen, gutes Egalisierungsvermögen und hervorragende Echtheit ausgezeichnet, Als Komponenten kommen dieselben Amine und Phenole wie bei vorstehendem Pat. in Frage.

Kl. 22a. Nr. 167333 vom 5/2. 1905. [23/1. 1906].

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe.* Während aus Derivaten des o-Aminophenols, speziell aus solchen, welche noch eine negative Atomgruppe im

Kern enthalten, bereits eine grofse Anzahl von Azofarbstoffen hergestellt wo ist, sind von solchen, welche sich vom *o-Aminophenol* selbst ableiten, nur die K bination mit Resorcin u. Naphtolsulfosäure-2,6 beschrieben; denn die B. von A farbstoffen aus dem diazotierten o-Aminophenol mit den meisten Azokompon findet nur unter Nebenrkk. statt, welche die Ausbeute an Azofarbstoff sehr be trächtigen. Dagegen gelingt nun die Kombination des diazotierten o-Aminophe mit *Chromotropsäure* glatt, wenn man sie in stark ätzalkal. Lsg. vornimmt. Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade fuchsinrot. Beim Nachbehandeln mit Ka chrom geht die Färbung in ein schönes rotstichiges Dunkelblau, mit Bichrom ein rötliches Graublau über; auch auf Chromvorbeize gibt der Farbstoff ein blau von sehr guter Echtheit.

Kl. 22a. Nr. 167640 vom 22/10. 1903. [6/2. 1905].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darst von chromierbaren Azofarbstoffen.* Das *o-Nitro-o-amino-p-acetaminophenol*, wel durch Dinitrierung von p-Acetaminophenol und partielle Reduktion des Dini derivats erhalten wird, läfst sich durch salpetrige S. in eine orangegelb gefä Diazoverb. überführen, die sich mit *Aminonaphtol- und Dioxynaphtalinsulfo* insbesondere 2,8-Aminonaphtol-6-sulfosäure, 2,3-Aminonaphtol-6-sulfosäure, 1,8-Am naphtol-4-sulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure, 1,8-Aminonaphtol-2,4-di säure, 1,8-Dioxynaphtalin-4-sulfosäure u. 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure zu wertvollen Farbstoffen vereinigt. Diese färben Wolle in blauen Tönen, die in Nachbehandlung grünstichiger u. hervorragend wasch-, walk- und lichtecht wer Die Farbstoffe egalisieren vorzüglich.

Kl. 22a. Nr. 167933 vom 29/1. 1905. [6/3. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur D stellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffes.* Ein wertvoller Nachchromier farbstoff entsteht, wenn man die Diazoverb. des *5-Nitro-2-aminophenols* m *1,5-Aminonaphtol-3,7-disulfosäure* des Pat. 75432 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. R. 837 und C. 94. II. 573) kombiniert. Der so erhaltene Farbstoff färbt W in saurem Bade in dunklen bordeaux Tönen an, welche durch Nachbehandlung Oxydationsmitteln in grünschwarze, durch grofse Echtheit ausgezeichnete Fär übergehen.

Kl. 22a. Nr. 168299 vom 3/1. 1905. [8/3. 1906].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur D stellung von Disazofarbstoffen für Wolle.* Dafs das *o-p-Diaminophenol*, $C_6H_3(NH_2)_3(OH:NH_2:NH_2 = 1:2:4)$ sich überraschender Weise bei Ggw. eines nügenden Überschusses an Mineralsäure glatt in die Tetrazoverb. überführen l ohne dafs hierbei B. von Bismarckbraun ähnlichen Farbstoffen eintritt, kann der bereits bekannten Tetrazotierbarkeit der o-p-Diaminophenol-o-carbonsäure -o-sulfosäure keineswegs durch Analogieschlufs abgeleitet werden, indem bei d Körpern die Tetrazotierfähigkeit durch die in o-Stellung befindliche Carboxyl-, b Sulfogruppe bedingt wird, welche einen schützenden Einfluſs auf die benach 5-Stellung, woselbst der Eintritt der Diazogruppe bei der Bismarckbraunbildung folgt, ausübt, wodurch das Kombinationsvermögen der o-p-Diaminophenol-o-car säure, bezw. -o-sulfosäure in saurer Lsg. derart herabgesetzt wird, dafs die Tetrazotierung eher erfolgt, als Farbstoffbildung eintreten kann. Wie leicht ers lich, ist nun beim o-p-Diaminophenol ein solcher sterischer Behinderungsgrund vorhanden. Wenn daher o-p-Diaminophenol sich trotzdem nicht wie das analog stituierte m-Toluylendiamin oder Chlor-m-phenylendiamin verhält, sondern

o-p-Diaminophenol-o-carbonsäure, bezw. -o-sulfosäure sich glatt so ist dies durchaus überraschend. Die Tetrazotierung des c erfolgt am besten bei Temperaturen unter 0° u. bei Anwesenhei Überschusses an Mineralsäure. Man erhält so eine rötlichgelb g welche sehr reaktionsfähig ist und sich z. B. mit Naphtolsulfosä schon in essigsaurer Lsg. zu einem wl. bordeauxroten Zwisch läßt, welches hierauf in soda-, bezw. ätzalkal. Lsg. mit einem v gleichen oder verschiedenen Azokomponente gekuppelt werden k der so erhaltenen Farbstoffe variieren von Bordeaux bis Violet Nachbehandlung der gefärbten Faser mit Chromsalzen etc. in Grünschwarz über. Die chromierten Färbungen zeichnen sich Walk-, Licht- und Dekaturechtheit aus.

Kl. 22a. Nr. 168610 vom 14/3. 1905. [9/3. 190

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. *Darstellung eines nachchromierbaren Monoazofarbstoffs.* Ein wertv stoff entsteht durch Umsetzung des diazotierten *p-Chlor-o-aminophe Dioxynaphtalindisulfosäure.* Vor den Kombinationen aus p-Chlo Periaminonaphtoldisulfosäure-1,8,3,6 einerseits, sowie aus Nitro-p-cl und Chromotropsäure andererseits (franz. Patt. 300275 und 328 Farbstoff durch wertvollere Eigenschaften ausgezeichnet. Die stoffes durch nachträgliche Chromkalibehandlung oder auch au lichen Färbungen sind schöne indigoblauähnliche Marineblaunuan farbstoff zum Konkurrenzprod. gegen Indigo und die teuereren stoffe, wie Anthracenblau, machen. Jene beiden bekannten Azokon dagegen trübere, schwärzlichgrüne Nuancen. Auch in der Ech Farbstoff jenen Azofarbstoffen überlegen. Er liefert, als Chro fixiert, ein sehr schönes echtes Blau.

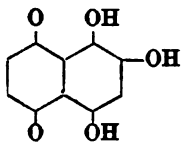
Kl. 22b. Nr. 166433 vom 24/9. 1904. [22/1. 190

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, V *stellung grüner Farbstoffe der Anthracenreihe.* Grüne Farbstoffe d werden erhalten, wenn man gemäfs dem Pat. 86150 und seiner Z 91150 (vgl. C. 97. I. 1189) die durch Sulfieren bei Ggw. von Bor 165860 (vgl. S. 519) erhältlichen *Sulfosäuren des 1,4,5-Trioxyanth Alizarinbordeaux* mit primären Arylaminen kondensiert. Hierbe gruppe erhalten, und man erhält daher direkt zum Färben und D Farbstoffe. Dieselben sind isomer mit den Farbstoffen, welche Monosulfieren nach den üblichen Methoden der grünen Konden 1,4,5-Trioxyanthrachinon oder Alizarinbordeaux mit aromatischen Farbstoffe enthalten die Sulfogruppe im Arylidorest, während die im Anthrachinonkern sulfiert sind. In technischer Beziehung u diese von jenen vorteilhaft dadurch, daſs sie etwas gelbstichiger und daſs ihre im Druck auf Baumwolle erzeugten Chromlacke sei Bei der Darst. der neuen Farbstoffe kann man die erwähnten sulfosäuren an und für sich oder deren Leukoderivate oder die sulfosäuren unter Zusatz eines Reduktionsmittels mit Aminen kor nach Beendigung der Kondensation event. noch vorhandene Leuk densationsprodd. in der Schmelze oxydiert werden, beispielsweise Luftsauerstoffs (vgl. Pat. 91150). So bildet z. B. der Farbstoff anthrachinonmonosulfosäure u. p-Toluidin schöne Kristalle. Das in erhaltene Natriumsalz ist in k. W. swl., etwas leichter in h. W.

oder chromierter Wolle erhält man sehr echt grüngelbe Nuancen. Die Lsg. konz. Schwefelsäure ist violettblau. In allen Eigenschaften und Rkk. ist der Farbstoff identisch mit demjenigen, welchen man nach Beispiel I der französischen Patentschrift 353 549 durch Sulfieren von α-Oxychinizaringrün bei Ggw. von Borsäure erhält.

Kl. 22b. Nr. 167641 vom 23/3. 1905. [8/2. 1906].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtalinreihe.* Wird *Naphtazarin* mit wss. Lsg. mit 1—2 Mol. Natronhydrat oder mit einem Überschuſs von Natriumcarbonat oder -acetat gekocht, so entsteht eine braune Lsg., welche die Leukoverbindung eines neuen Farbstoffs enthält. Durch Einleiten von Luft wird diese braune Lsg. grünblau gefärbt, während eine Lsg. von Naphtazarinnatron eine korallenrote Farbe besitzt. Aus der grünblauen Lsg. läſst sich ein Farbstoff in violettschwarzen Flocken fällen. In W. und den üblichen Lösungsmitteln ist er im Gegensatz zu Naphtazarin äuſserst wl., kann aber aus Nitrobzl., wenn auch schwierig, in Nadelchen kristallinisch erhalten werden. Mittels Bisulfit läſst sich das Prod. in den l. Farbstoff überführen, der, auf Baumwolle mit essigsaurem Chrom gedruckt, schwarzgraue Töne liefert. Der Farbstoff löst sich in Sodalsg. mit schmutzig blauer, in Natronlauge mit grünblauer, in Schwefelsäure (60° Bé.) mit violetter, in Nitrobzl. mit schmutzig roter und in Eg. mit rotvioletter Farbe. Auffallenderweise gelangt man nun zu einem ganz anderen Resultat, wenn man Naphtazarin in wss. Lsg. mit mehr als 2 Mol. Natronlauge längere Zeit erhitzt. Die anfangs korallenrote blaue Lsg. des Naphtazarinnatrons geht in diesem Falle langsam in eine fuchsinrote über, aus welcher durch Zusatz von SS. ein von dem vorgenannten verschiedener Farbstoff als brauner, kristallin. Nd. ausgeschieden wird. Derselbe ist in allen Lösungsmitteln sll. und kann durch Umkristallisieren aus W. oder Bzl. leicht in reiner Form erhalten werden. Aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert er in schönen roten Nadeln, welche folgende charakteristische Rkk. liefern: Lsg. in W. orangerot, in Sodalsg. blutrot, in Natronlauge purpurrot, in Schwefelsäure (66° Bé.) fuchsinrot, in Nitrobzl. orangerot, in Eg. orange. Die Analyse des umkristallisierten Farbstoffes ergab Zahlen, welche sehr gut



auf das Naphtopurpurin der nebenstehenden Formel stimmen. — Der Farbstoff färbt Wolle in essigsaurem Bade orangerot an; durch Nachchromieren erhält man rotstichige schwarze Nuancen. Mit Chromacetat auf Baumwolle gedruckt, liefert er ein sehr echtes, sattes Schwarz, welches mit Naphtazarin nicht so schön erhalten werden kann.

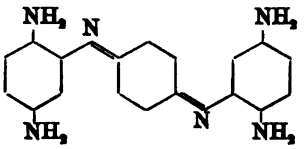
Kl. 22d. Nr. 167429 vom 21/10. 1904. [25/1. 1906].

K. Oehler, Offenbach a/M., *Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen.* Die Schwefelfarbstoffe aus den metadisubstituierten Derivaten (Amine oder Phenolen) der Benzolreihe (Patente 107236 u. 107729; vgl. C. 1900. I. 1 und Patent 114802; vgl. ebenda II. 932) haben kein technisches Interesse erlangt und selbst, wenn Gemische solcher Metadisubstitutionsprodd., z. B. Resorcin und 2,4-Toluylendiamin, der Schwefelschmelze unterworfen werden, ergeben sich nur schwache, wertlose Farbstoffe. Äuſserst intensive Farbstoffe entstehen nun, wenn man anstatt Resorcin dessen Kondensationsprodd. mit Formaldehyd mit den meta-Aminen der Benzolreihe verschmilzt. Es bilden sich so rötlichbraune Farbstoffe mit schönem Überschein von vorzüglichen Echtheitseigenschaften, welche, soweit eine Beurteilung bei dieser Farbstoffklasse möglich ist, einheitliche Prodd. darstellen.

stoff erhalten wird, während sonst dieser Körper und seine Derivate im Gegensatz zu m-Toluylendiamin mehr schwärzliche bis grünliche Nuancen liefert. Von den Formaldehydkondensationsprodd. des Resorcins können sowohl das *Methylendiresorcin* selbst als auch dessen alkaliunlösliche Polymerisationsprodd. verwendet werden (vgl. CARO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 947 und MÖHLAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2888).

Kl. 22a. Nr. 167769 vom 21/1. 1905. [7/2. 1906].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer Schwefelfarbstoffe.* Wird das von BANDROWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 480) durch Oxydation von Paraphenylendiamin erhaltene *Tetraaminodiphenyl-p-asophenylen* der nebenstehenden Konstitution — oder das durch Reduktion daraus entstehende *Tetraaminodiphenyl-p-phenylendiamin* — mit Schwefel erhitzt, so erhält man einen swl. schwarzen Körper. Erwärmt man das Schmelzprod. mit einer konz. Lsg. von Schwefelalkali, so geht es in Lsg.; hierbei bildet sich ein grünschwarz färbender Sulfinfarbstoff von hervorragender Intensität u. Echtheit. Zu dem gleichen Farbstoff kann man auch direkt gelangen, wenn man die erwähnten Ausgangsmaterialien mit hochgeschwefeltem Polysulfid erhitzt.

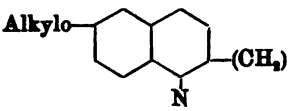


Kl. 22a. Nr. 167820 vom 19/7. 1904. [23/1. 1906].

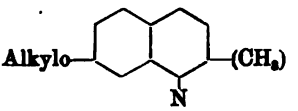
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung gelber bis orangegelber Schwefelfarbstoffe.* Während gemäfs Patent 146917 (vgl. C. **1903**. II. 1403) bei der gemeinsamen Verschmelzung von Diformyl-m-toluylendiamin und m-Toluylendiamin mit Schwefel ein gelber Farbstoff entsteht, gelangt man nun zu wertvollen gelben bis orangegelben Farbstoffen, wenn man *Diformyl-m-toluylendiamin* und *p-Phenylendiamin* mit Schwefel verschmilzt.

Kl. 22e. Nr. 167770 vom 26/5. 1903. [30/1. 1906].
(Zus.-Pat. zu Nr. 167159 vom 14/3. 1903; vgl. S. 799.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von sensibilisierend wirkenden Farbstoffen der Cyaninreihe.* Zu ebenso brauchbaren Farbstoffen wie nach dem Hauptpatent gelangt man nun auch, wenn man von solchen Chinolinbasen oder Chinaldinbasen, die in p- oder m-Stellung durch Methoxyl oder Äthoxyl substituiert sind, also von *p-* oder *m-Alkyloxychinolin* und *-chinaldin* ausgeht, denen ihrer Benennung entsprechend die nachstehenden Formeln zukommen. Diese Basen sind schon bekannt, sie entstehen aus Anisidin



p-Alkyloxychinolin (-chinaldin)



m-Alkyloxychinolin (-chinaldin)

und Phenetidin nach den bekannten Methoden von SKRAUP und von MILLER; die *Jodmethylate des p-Methoxychinolins* und des *p-Methoxychinaldins* sind ebenfalls bekannt. Die *Jodäthylate* werden durch längeres Erwärmen der Basen mit einem kleinen Überschufs von Jodäthyl erhalten. Das Gemenge erstarrt, und das Jodäthylat wird aus A. umkristallisiert. *p-Methoxychinolinjodäthylat* bildet undeutliche, gelbe Kriställchen, die in W. und A. äufserst ll., in Ä. unl. sind. *p-Methoxychinaldinjodäthylat* bildet hellgelbe, glänzende Nadeln. *p-Äthoxychinolinjodäthylat*

bildet flache, gelbe Nadeln. *p-Äthoxychinaldinjodäthylat* bildet haarfeine, g
Nadeln. Diese Verbb. sind ll. in h. W. und A., unl. in Ä. und Bzl. Auch
zeigte sich, daſs die o-Substitutionsprodd. zur Cyaninbildung nicht fähig sin
p-Toluchinaldin-p-methoxychinolincyaninäthyljodid aus *p-Toluchinaldinäthyljod*
p-Methoxychinolinäthyljodid, aus A. feine, glänzende, braune Blättchen, l. i
mit rotvioletter Farbe. — *p-Methoxychinaldin-p-toluchinolincyaninäthyljodid*
p-Methoxychinaldinjodäthylat und *p-Toluchinolinjodäthylat*, aus A. lange, s
grüne Nadeln, l. in A. mit rotvioletter Farbe, swl. in k. absol. A., ll. in h. A.
Chlf., unl. in Bzl. und Ä.

In analoger Weise werden hergestellt z. B. *Chinaldin-p-methoxychinolincya*
äthyljodid aus *Chinaldinäthyljodid* und *p-Methoxychinolinäthyljodid*, dunkel
Kriställchen, ll. in A. mit rotvioletter Farbe; *p-Methoxychinaldin-p-toluchino*
cyaninmethyljodid aus *p-Methoxychinaldinmethyljodid* und *p-Toluchinolinmethy*
feine, kupferglänzende Kriställchen, in absol. A. wl., in verd. h. A. ll. mit
violetter Farbe; *p-Äthoxychinaldin-p-toluchinolincyaninäthyljodid*, feine, stru
grüne Kriställchen, sll. in A. und Chlf. mit rotvioletter Farbe. Die alkal
Lagg. der neuen Farbstoffe werden durch SS. entfärbt. Alkali stellt die ursp
liche Färbung wieder her. Sie werden ihren wss. Lagg. durch Schütteln mit
leicht und vollständig entzogen. Die Vorzüge der neuen Farbstoffe sind fol
a) Gegenüber dem Lepidincyanin: Die Gesamtempfindlichkeit der Pla
wird durch die neuen Farbstoffe nicht herabgedrückt. Die neuen Farbstoffe ergeb
keinen Schleier und geben ein kontinuierliches, im Grün nicht unterbro
Sensibilisierungsband. Die mit den neuen Farbstoffen präparierten Platten s
haltbar. b) Gegenüber dem Chinaldinchinolincyanin: Die neuen Farbst
verleihen den Platten eine gröſsere Empfindlichkeit für Rot, was für die Por
von groſser Bedeutung ist.

Kl. 22*f*. Nr. 167468 vom 22/7. 1904. [26/1. 1906].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung echter Farblacke.* Die Monoazofarbstoffe, welche durch Kombination diazotierter *Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe* mit *o-Nitrophenol* erhalten werden, haben sich nun für die Darst. von Farblacken nach den bei der Pigmentfabrikation üblichen Methoden besonders geeignet gezeigt. Die diesen Lacken zu Grunde liegenden Farbstoffe werden dadurch erhalten, daſs die als Ausgangsmaterial dienende Aminosulfosäure diazotiert und mit o-Nitrophenol in sodaalkal. Lsg. zusammenkombiniert wird. Nach beendeter Kuppelung werden die Farbstoffe durch Zusatz von Salz gefällt und in der üblichen Weise isoliert. Für die Herst. der Lacke verwendet man z. B. die Farbstoffe aus Sulfanilsäure, Chloranilinsulfosäure, Naphtionsäure, BRÖNNERscher S. etc.

Kl. 22*i*. Nr. 167275 vom 14/2. 1903. [31/1. 1906].

Gerson & Sachse, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines festen Pflanzenschleimes.* Einen in sd. W. l. *Pflanzenschleim*, welcher frei ist von den bei der Herst. verwendeten Chemikalien, erhält man nun aus Stärke in fester Form, indem man *Stärke* und stärkehaltige Materialien in 1%ig. Natronlauge maceriert, die Lauge mit leicht zersetzbaren Oxydationsmitteln behandelt, bis die M., nach vorheriger Neutralisation der Lauge mit S. und Auswaschen des Aktionsmittels in sd. W., sowie in k. Lauge l. geworden ist. Die M. wird dann centrifugiert und bei 30—40° getrocknet.

Schluſs der Redaktion: den 12. März 1906.

Königl. Technische Hochschule zu Danzig.

Die Einschreibungen für das Sommerhalbjahr 1906 finden
5. Mai 1906 statt. Beginn der Vorlesungen am 24. April 1906. Da
gegen Einsendung v. 0,50 M., ins Ausland gegen 0,80 M. versandt. D

Platin-Ankauf.

Platinabfälle, Crapons u. s. w.
Gr. M. 2,70, sofortige Kasse.
H. Mittrup,
[94] Düsseldorf, Kaiser Wilhelmstr. 27.

Dr. Landenberger,

Chemiker und Patentanwalt,
[68] **BERLIN SW. 19, Leipzigerstr. 56.**
Nachsuchung v. Patenten, Gebrauchsmustern
und **Warenzeichen** im In- u. Auslande.
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenzlehre Schlufssteinlegung

von

Ludwig Zeschko,
Verf. von „Neue chemische Theorie".

I.

35 Seiten in 8. Preis 1 Mark.

Dr. Hermann

Engros! verm. J. F. Luhm
BERLIN NW.,
Vollständige Einrichtung chem
und bakteriologischer

Apparate für Boden-Untersuchung, Gas-Analyse, Elektrochemie, Milch-Untersuchung.

Illustr. Preis-Verzeichnisse fü
Neuheit: Geräte für
flacher Skala. I

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlst

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissiparische Arbeitsmetho

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbe
der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriker

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio.

Nürnberg

Bayerische Jubil

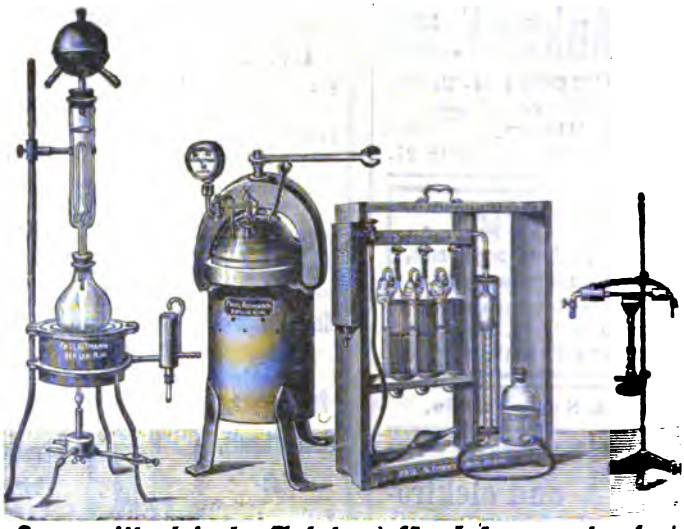
Mai- **Ausstellun**

Paul Altmann

Luisen-Strasse 47. **Berlin NW.,** *Luisen-Strasse 47.*

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Utensilien

Eigene mechanische Werkstätten und Glasbläserei



Grosse illustrierte Kataloge für Interessenten franko

R. Friedländer & Sohn in **Berlin**, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences

Berliner Porzellan-Manufaktur

Conrad, Schomburg & Co.

G. m. b. H. **Teltow.**

Fabrikmarke B.P.M

NEU! **NEU!**

Feuerfest. Säurefest.

Berliner techn. Hartporzellan

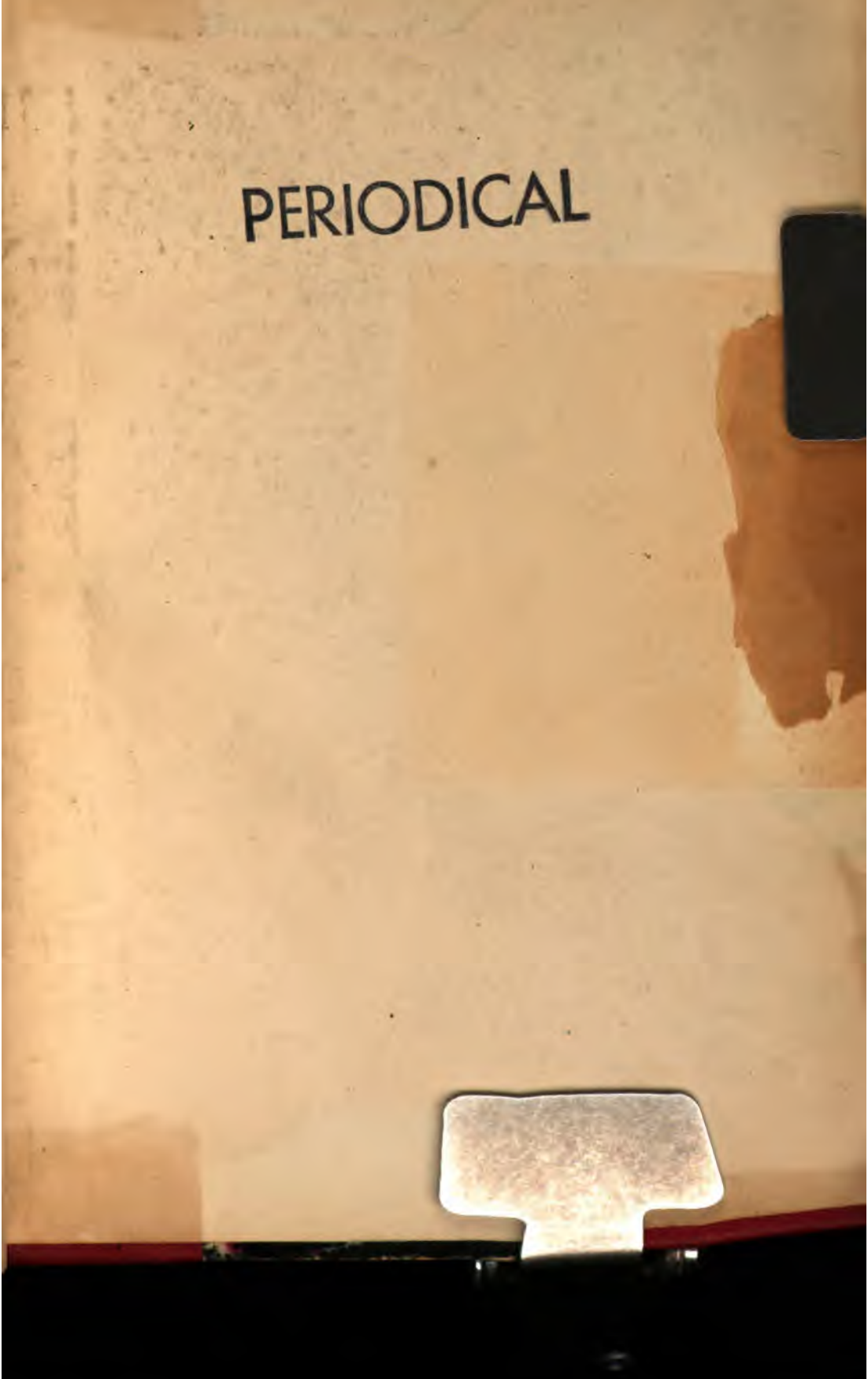
für chemisch-technische und pharmazeutische Zwecke.

Abdampfschalen, Kasserollen, Kochbecher, Mensuren, Mörser, Röhren, Schmelztiegel, Salbenkruken, Spatel, Standkruken mit und ohne Schrift, Trichter etc.

Spezialität:

Pyrometerporzellan Dr. Conrad. Pyrometerrohre, Tiegel etc.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Ernst


PERIODICAL